

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR MARIE-MADELEINE CLAUDON

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES α -POLYBENZYL-CYCLOHEXAN-ONES ET-OLS

MECANISME DE PHOTO-OXYDATION DES ALDEHYDES

SOUTENUES LE

6 Mai

1965, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. E. URION

Président

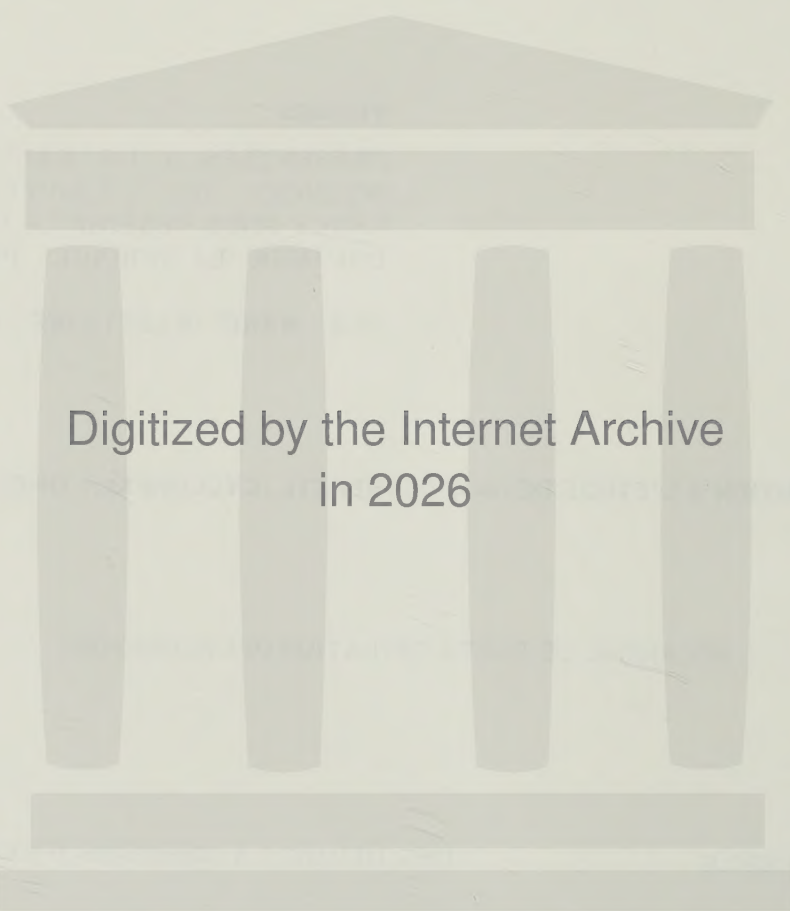
M. R. CORNUBERT

Invité

M. J. BARRIOL

M. M. NICLAUSE

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0022

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen: M.AUBRY

Assesseur: M.GAY

Doyens honoraires: MM.CORNUBERT - DELSARTE- URION - ROUBAULT.

Professeurs honoraires: MM.CROZE-RAYBAUD-LAFFITTE-LERAY-JOLY-LAPORTE-EICHHORN-CAPELLE-GODEMENT-DUBREIL-L.SCHWARTZ-DIEUDONNE-de MALLEMANN-LONGCHAMBON-LETORT-DODE-GAUTHIER-GOUDET-OLMER-CORNUBERT-CHAPELLE-GUERIN-CHEVALLIER-WAHL.

Maîtres de conférences honoraires: LIENHART-PIERRET

PROFESSEURS

MM.

URION	Chimie biologique	GAYET	Physiologie
DELSARTE	Analyse supérieure	MANGENOT	Phytopathologie
ROUBAULT	Géologie	MALAPRADE	Chimie
VEILLET	Biologie animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	BONVALET	Mécanique physique
BIZETTE	Physique	KERN	Minéralogie
GUILLIEN	Electronique	BASTICK	Chimie
GIBERT	Chimie physique	DUCHAUFOR	Pédologie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	NEEL	Chimie ind.Organique
BOLFA	Minéralogie	GARNIER	Agronomie
NICLAUSE	Chimie	WEPPE	Minéralog.appliquée
FAIVRE	Physique appliquée	BERNARD	Géologie appliquée
AUBRY	Chimie minérale	CHAMPIER	Physique
DUVAL	Chimie	REGNIER	Physico-Chimie
COPPENS	Radiogéologie	GAY	Chimie biologique
FRUHLING	Physique	WERNER	Botanique
SUHNER	Physiq.expérimentale	CONDE	Zoologie
HILLY	Géologie	STEPHAN	Zoologie
LE GOFF	Génie chimique	EYMAR	Cal.Dif.et Int.
CHAPON	Chimie biologique	LEVISALLES	Chimie Organique
HEROLD	Chimie industrielle	N.	Botanique
SCHWARTZ	Exploit.minière	N.	Physique
		N.	M.M.P.

MM.

MAITRES DE CONFERENCES ET PROFESSEURS SANS CHAIRE

GOSSE	Mécanique physique	MARI	Chimie I.S.I.N.
ROCCI	Géologie	LAFON	Physique I.S.I.N.
VUILLAUME	Psychophysiologie	FELDEN	Phys.Théor.et Nucl.
MmeBASTICK	Chim.M.P.C.Epinal	FLECHON	M.P.C.
GUDEFIN	Physique	VIGNES	Physique (Mines)
HORN	Physique	Mle HUET	Math.(S.P.C.N.)
FRENTZ	Biologie animale	DEVLOT	Physique du solide
Mme HERVE	Math.(Propédeutique)	BLAZY	Minéralog.appl.(Géol)
AUROUZE	Géologie	BALESDENT	Thermo.chim.appliq.
		JANOT	Phys.M.P.C.Epinal
		N.	Génie Chimique
		N.	Mécanique (I.S.I.N.)

SECRETAIRE PRINCIPAL : C.CARON

A Monsieur le Doyen CORNUBERT,

en témoignage de respectueuse gratitude.

- A V A N T - P R O P O S -

-;-:-:-:-

Le dessein initial de cette étude m'a été proposé par Monsieur le Doyen CORNUBERT, dans la ligne générale de ses travaux sur la stéréochimie cyclanique. Monsieur le Professeur BARRIOL a bien voulu en guider la partie physique, lors d'une orientation un peu différente de mes recherches.

A mes Maîtres :

Monsieur CORNUBERT, auquel je dois ma formation scientifique et la joie d'une longue et confiante collaboration,

Monsieur BARRIOL, qui m'a aidée de sa précieuse expérience et encouragée avec une constante bienveillance, j'exprime ma très profonde reconnaissance.

Je prie Monsieur le Doyen URION d'agréer mes vifs remerciements pour avoir bien voulu assumer la présidence du Jury et s'être intéressé à ce travail.

Je ne saurais trop dire ma vive gratitude à Monsieur le Professeur NICLAUSE, qui m'a si aimablement accueillie à son laboratoire, m'accordant le concours de ses techniciens pour l'utilisation des appareils et acceptant de participer au Jury.

Que Monsieur le Professeur BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, soit remercié pour les facilités accordées par l'Ecole au cours de ces recherches.

Il me sera permis d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur OURISSON, de la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour l'aide et les conseils qu'il m'a donnés au début de mon travail.

A Madame Michèle BOYER, Maître-Assistant, à Mesdemoiselles BERGAMINI et SCHMITT, Aides-Techniques, à tous mes amis et camarades des différents services de l'Ecole, pour les services rendus et pour les discussions amicales et souvent éclairantes sur nos mutuels problèmes scientifiques, à tout le personnel technique et administratif pour son aimable collaboration, je dis un très sincère merci.

*

*

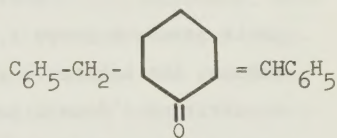
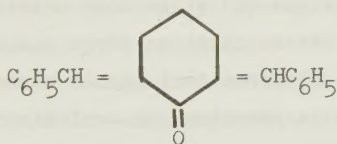
*

INTRODUCTION

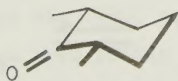
-:-:-:-:-

Les travaux de R. CORNUBERT et ses élèves ont montré l'existence de quatre substances ayant la composition d'une orthodibenzylcyclohexanone :

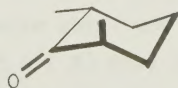
1 - Les deux dibenzyl-2-6-cyclohexanones-1 $F = 122^\circ$ (I) et $F = 57^\circ$ (II) provenant de l'hydrogénation catalytique au platine ou au nickel de la dibenzylidène cyclohexanone $F = 118^\circ$ (I, 2) ou de la benzyldène 2-benzyl-6-cyclohexanone-1 (3).



H_2 + platine ou nickel

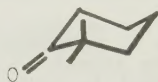


(I) $F = 122^\circ$



(II) $F = 57^\circ$

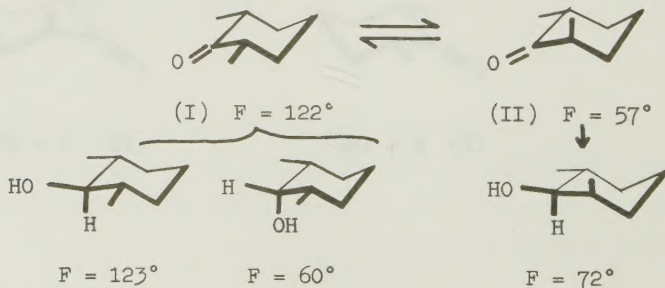
2 - La cétone dissymétriquement substituée $F = 52^\circ$ (III) obtenue par benzylation de la cyclohexanone ou de la benzyl-2-cyclohexanone par les méthodes de HALLER à l'amidure de sodium (3) ou de CONIA au tertioamylate de sodium (4)



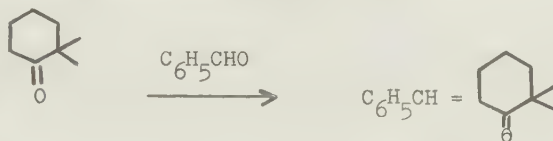
(III) $F = 52^\circ$

3 - Une cétone fondant à 105° (IV), de même voie d'accès que l'isomère $F = 52^\circ$, isolée et constamment retrouvée par R. CORNUBERT et ses collaborateurs (3, 5).

L'étude physique (6) et surtout chimique (3, 7) des trois premiers corps a permis des conclusions sûres quant à leur configuration. Les cétones I et II se différencient par le nombre des alcools qui en dérivent : deux à partir de la première, un seul étant issu de la seconde, comme on peut l'attendre de structures respectivement cis (éq.-éq.) et trans (éq.-ax.). Elles sont interconvertibles avec production d'un équilibre, soit à la température ordinaire sous l'influence de la soude, de l'éthylate de sodium ou de l'acide chlorhydrique, soit sous l'action de la chaleur :



III se condense avec l'aldéhyde benzoïque en formant une combinaison benzylidénique, ce qui confirme la présence d'un groupe méthylène libre en ortho par rapport au carbonyle.



III

Quant à la cétone IV, elle a été longtemps considérée comme susceptible d'être une troisième dibenzyl-2-6-cyclohexanone-1 (5). En effet, en 1927, une hydrogénation catalytique au platine de la dibenzylidène-cyclohexanone avait fait apparaître uniquement une substance fondant à 103° , correspondant analytiquement à une dibenzylcyclohexanone. Malheureusement, tout le produit ainsi obtenu fut utilisé dans un essai négatif de génération de combinaison tétrahydropyronique, qui ne fit récupérer que la cétone F = 122° ; cela empêcha toute vérification d'identité de cette cétone F = 103° avec d'autres échantillons, d'autant plus que les expériences ultérieures d'obtention de ce corps à partir de la dibenzylidène-cyclohexanone ne purent jamais reproduire le premier résultat et conduisirent régulièrement à la cétone symétriquement substituée I (1, 2, 5).

Mais dès 1930, par une tout autre voie, une cétone F = 105° fut trouvée en très faible quantité (0,5 à 1 %) dans les produits de benzylation de la benzyl-2-cyclohexanone sodée par l'amidure de sodium (3, 8), puis, en 1932, par polybenzylation de la cyclohexanone. Sa difficile préparation fut soigneusement mise au point. L'obtention d'une oxime, d'une semi-carbazone, d'un dihexahydrobenzyl cyclohexanol différent des alcools correspondants issus des cétones F = 122° et F = 57° et le passage

à la tétrabenzyl-2-2-6-6-cyclohexanone-1 établirent son caractère cétonique, sa constitution d'orthodibenzylcyclohexanone et son indépendance vis à vis des cétones $F = 122^\circ$ et $F = 57^\circ$. Mais la génération initiale d'une substance $F = 103^\circ$ lors de l'hydrogénation de la dibenzylidénecyclohexanone avait laissé présumer aux auteurs précédents qu'il pouvait s'agir d'une troisième dibenzyl-2-6-cyclohexanone-1 plutôt que d'une deuxième dibenzyl-2-2-cyclohexanone-1 (5).

Etant donné que cette cétone $F = 105^\circ$ constituait le dernier cas actuellement connu d'isomérisie surnuméraire possible en série cyclohexanique, tous les autres ayant été réfutés expérimentalement (9), l'étude en a été reprise parallèlement à celle des autres cyclohexanones polybenzylées.

*

*

*

- EXPOSE DES RECHERCHES -

P L A N

PREMIERE PARTIE

- ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET CHIMIQUE DES ORTHODIBENZYL-CYCLOHEXANONES

1 - SPECTRES INFRA-ROUGE :

La substance cétonique F : 105° présente le spectre I.R. d'une dibenzyl 2-2-cyclohexanone et ses dérivés, sauf un, sont identiques à ceux de la cétone déjà reconnue comme telle et fondant à 52°.

2 - SPECTRES ULTRA-VIOLET :

Dans le spectre U.V. de la substance F : 105°, la fonction cétonique est masquée par une bande caractéristique de doubles liaisons éthyléniques.

3 - MISE EN EVIDENCE DE L'EXISTENCE DE COMPLEXES MOLECULAIRES :

Dibenzyl 2-2-cyclohexanone-1 et -ol-1 + trans-stilbène, de stoechiométrie 3/1

a) Séparation des constituants

b) Synthèses des complexes à partir de leurs composants

4 - ORIGINE DU STILBENE DANS LA BENZYLATION DE LA CYCLOHEXANONE.

DEUXIEME PARTIE

- ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE L'ENSEMBLE DES CYCLOHEXAN-ONES ET -OLS ORTHOBENZYLES.

A - CETONES :

1 - Spectres U.V. : bande R du carbonyle

2 - Spectres I.R. : bande $\nu_{C=O}$

B - ALCOOLS :

1 - Vibration de valence ν_{O-H}

2 - Essai d'interprétation du doublet ν_{O-H}

TROISIEME PARTIE

- RECHERCHES SUR LA NATURE DES COMPLEXES RENCONTRES AU COURS DE CETTE ETUDE.

I - PROPRIETES D'ASSOCIATION DES DIBENZYL 2-2-CYCLOHEXAN-ONE ET -OL AVEC DIFFERENTES SUBSTANCES ORGANIQUES

II - GENERALITES SUR LES COMPLEXES :

A - Essais de classification

B - Comment distinguer un complexe "vrai" d'un complexe "mécanique" ?

1 - Critères qualitatifs

2 - Critères quantitatifs

III - ETUDE DES COMPLEXES RENCONTRES DANS CE TRAVAIL :

A - Existence et stabilité

B - Spectres

C - Constante diélectrique et polarisation diélectrique de la solution du composé F : 105° (cétone + stilbène) dans CCl_4

C O N C L U S I O N S

Première Partie

--:--

ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET CHIMIQUE

DES ORTHODIBENZYL CYCLOHEXANONES

--:--:--:--:--

Un échantillon de dibenzylcyclohexanone F = 105° a d'abord été préparé par benzylation de la cyclohexanone sodée par l'amidure de sodium. Soigneusement purifié, il fond très nettement à 105° (en capillaire plongé dans un bain d'acide sulfurique). L'analyse est sensiblement correcte *, mais la détermination de la masse moléculaire par la méthode de RAST est quasi impossible : le mélange camphre-cétone 105 étant vitreux, il est très difficile d'observer la disparition d'un cristal.

La réduction de ce produit, soit par l'hydrure de lithium et d'aluminium, soit par l'isopropylate d'aluminium fournit un seul alcool bien cristallisé F = 110-112°, de phényluréthane F = 164°

* En réalité, le tableau complet des résultats analytiques obtenus avec divers échantillons de cétone F = 105° présente quelque différence d'un échantillon à l'autre. Tous comportent un excès de carbone. (Voir partie expérimentale, chapitre I, partie B).

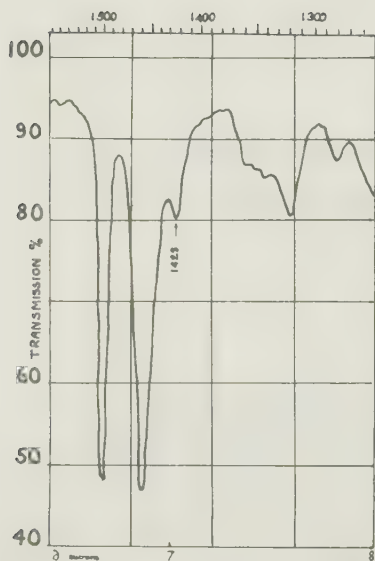


Fig. 1- Dibenzyl-2-2-cyclohexanone-1.
(F = 52°) et "cétone" F = 105°

Bande caractéristique de la structure
-CH₂-CO-

Solvant Chloroforme

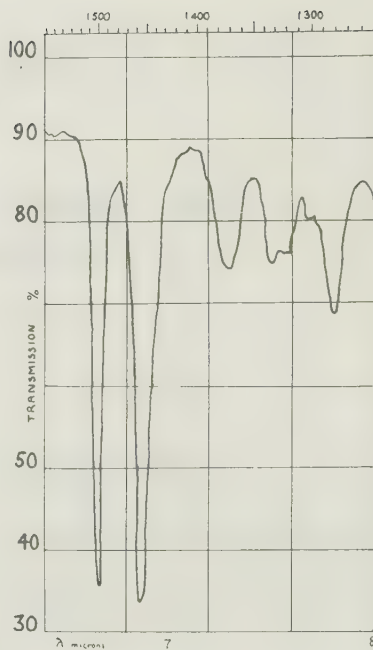


Fig. 2- Cis-dibenzyl-2-6-cyclohexanone-
(F = 122°)

Absence de bande à 1423 cm⁻¹.

Solvant : Chloroforme

1 - SPECTRES INFRA-ROUGE.

L'examen du spectre I.R. de la cétone F = 105 lève aussitôt l'indétermination de la position des groupes benzyle autour du carbonyle, en révélant l'existence d'une bande à 1425 cm^{-1} , caractéristique d'un groupe $-\text{CH}_2-$ en position α de la fonction (10), cette même bande étant naturellement présente dans le spectre presque superposable de la dibenzyl-2-2-cyclohexanone et absente dans les deux dibenzyl-2-6-cyclohexanones (fig. 1 & 2). Il s'agit donc d'une cétone dissymétriquement disubstituée au sujet de laquelle se pose immédiatement un problème de configuration puisqu'il existe déjà un tel isomère fondant à 52° et qu'il n'en devrait exister qu'un.

Une étude parallèle des deux substances aboutit alors aux constatations suivantes :

a) Obtention :

Les deux cétones se forment simultanément dans les opérations de benzylation de la cyclohexanone sodée suivant les méthodes déjà citées (1, 4). La rectification les fait apparaître, l'une F = 105° en tête, l'autre F = 52° en queue de la fraction $\text{Eb}_{15} = 220-240^\circ$. Leur différence de solubilité dans l'alcool propylique permet de séparer assez aisément la cétone F = 105° peu soluble, de son isomère F = 52° , beaucoup plus soluble. L'analyse d'un échantillon pur correspond à celle d'une dibenzylcyclohexanone. Le rendement en cétone F = 105° est très faible, de l'ordre

de 0,5 à 1 %, avec les deux méthodes d'alcoylation. Il est bien meilleur en isomère F = 52° ($\rho \gg 60\%$)*.

b) Dérivés :

Les deux cétones fournissent la même oxime : F = 123°, la même semi-carbazone F = 168° et la même dinitro-2-4-phénylhydrazone F = 177°. Leur condensation avec l'aldéhyde benzoïque en présence d'éthylate de sodium conduit à la benzylidène-6-dibenzyl-2-2-cyclohexanone-1 F = 105°-106°. Enfin, les essais de benzylation ultime des deux cétones fournissent la tétrabenzyl-2-2-6-6-cyclohexanone-1: F = 177° avec un rendement de 20 % dans chaque cas.

Par réduction au moyen d'hydrure de lithium et d'aluminium, la cétone F = 52° engendre un alcool vitreux, de phénylurétanne F = 164° et de dinitro-3-5-benzoate F = 182°, tandis que la cétone F = 105° donne naissance à un alcool bien cristallisé F = 110-112°, de phénylurétanne F = 164° identique au précédent. L'oxydation chromique de chaque alcool fait retrouver respectivement la cétone génératrice.

Nota : L'alcool vitreux issu de la cétone F = 52°, traité par un peu de benzène et d'éther de pétrole, conduit à un produit cristallisé stable que l'analyse révèle être formé de trois molécules de dibenzyl-2-2-cyclohexanol-1 et une molécule de benzène.

* La cétone F = 105° n'apparaît pas dans chaque essai d'alcoylation et la cétone F = 52° se forme avec un meilleur rendement dans la méthode à l'amylate tertiaire de sodium ; sans doute cette dernière -et peut-être l'autre cétone- existe-t-elle dans les huiles "incristallisables" qui accompagnent massivement toutes ces opérations (3), mais elle ne peut en être que difficilement isolée au moyen de ses dérivés.

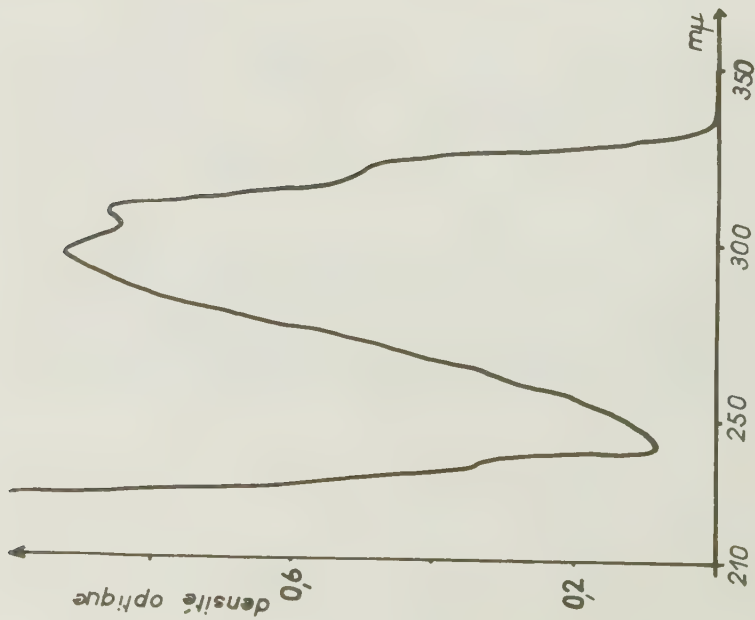


Fig. 3

solvant: cyclohexane
cétone $F: 105''$ $C: 0.361 g/l$

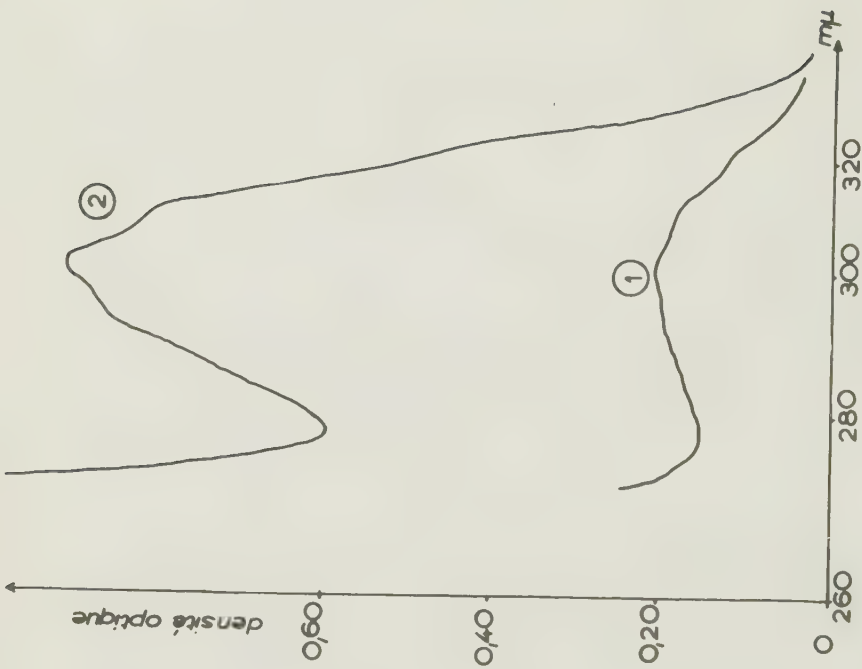


Fig. 4

solvant: cyclohexane

cétone

1) dibenzyl-2-2-cyclohexanone $F: 52''$

2) dibenzyl-2-2-cyclohexanone $F: 52''$

C en g/l

0.5

2.488

c) Stabilité des cétones F = 52° et F = 105° :

Un essai d'isomérisation sous l'action de la chaleur a échoué : une lente distillation de la cétone F = 52° n'a fait récupérer que la matière première inaltérée, de même que le chauffage en tube fermé de la cétone F = 105°. Ni la soude dans l'éthanol, ni l'acide chlorhydrique n'ont provoqué de transposition.

(Tous les résultats de l'étude chimique des cétones sont récapitulés dans le tableau suivant I).

2 - SPECTRES ULTRA-VIOLET.

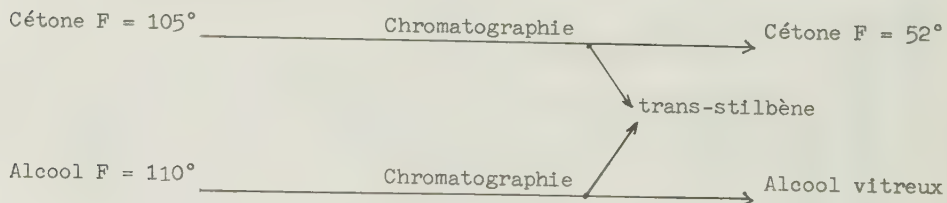
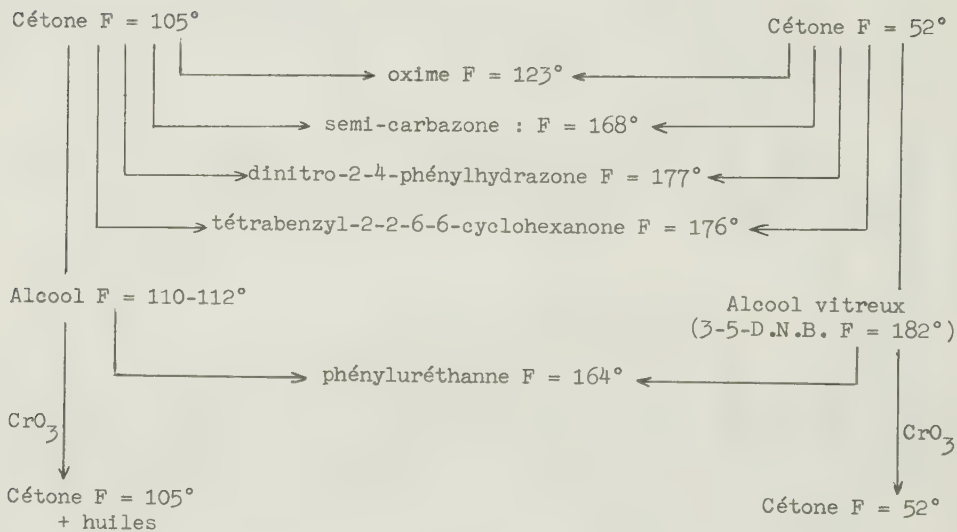
Si les spectres I.R. des deux substances étudiées sont identiques, sauf dans la région $960-980\text{ cm}^{-1}$ où l'on trouve une bande assez intense à 965 cm^{-1} avec la seule cétone F = 105°, les spectres U.V. se révèlent totalement différents. L'exaltation anormale de l'absorption dans la région où se situe habituellement la bande R du carbonyle pour les cycloanones ortho-polybenzylées* fait soupçonner la présence d'une impureté dans le corps F = 105°, impureté indécélable à la fusion, possédant probablement une ou des doubles liaisons responsables du maximum intense à $296\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 6800\text{ mole}^{-1}.\text{l.cm}^{-1}$) (fig. 3 & 4).

* L'effet hyperchrome des groupements benzyles sur la bande R du carbonyle se traduit habituellement par une élévation du maximum : $80 \leq \epsilon \leq 140$ (4), non comparable à celle qui est constatée ici :

cétone F = 105°	$\text{CH}_{\text{max}} = 296\text{ m}$	$\epsilon = 6800$
cétone F = 52°	$\text{CH}_{\text{max}} = 301\text{ m}$	$\epsilon = 120$

Mesures faites dans le cyclohexane.

I - TABLEAU RECAPITULATIF DE L'ETUDE CHIMIQUE
DES CETONES F = 52° et F = 105°



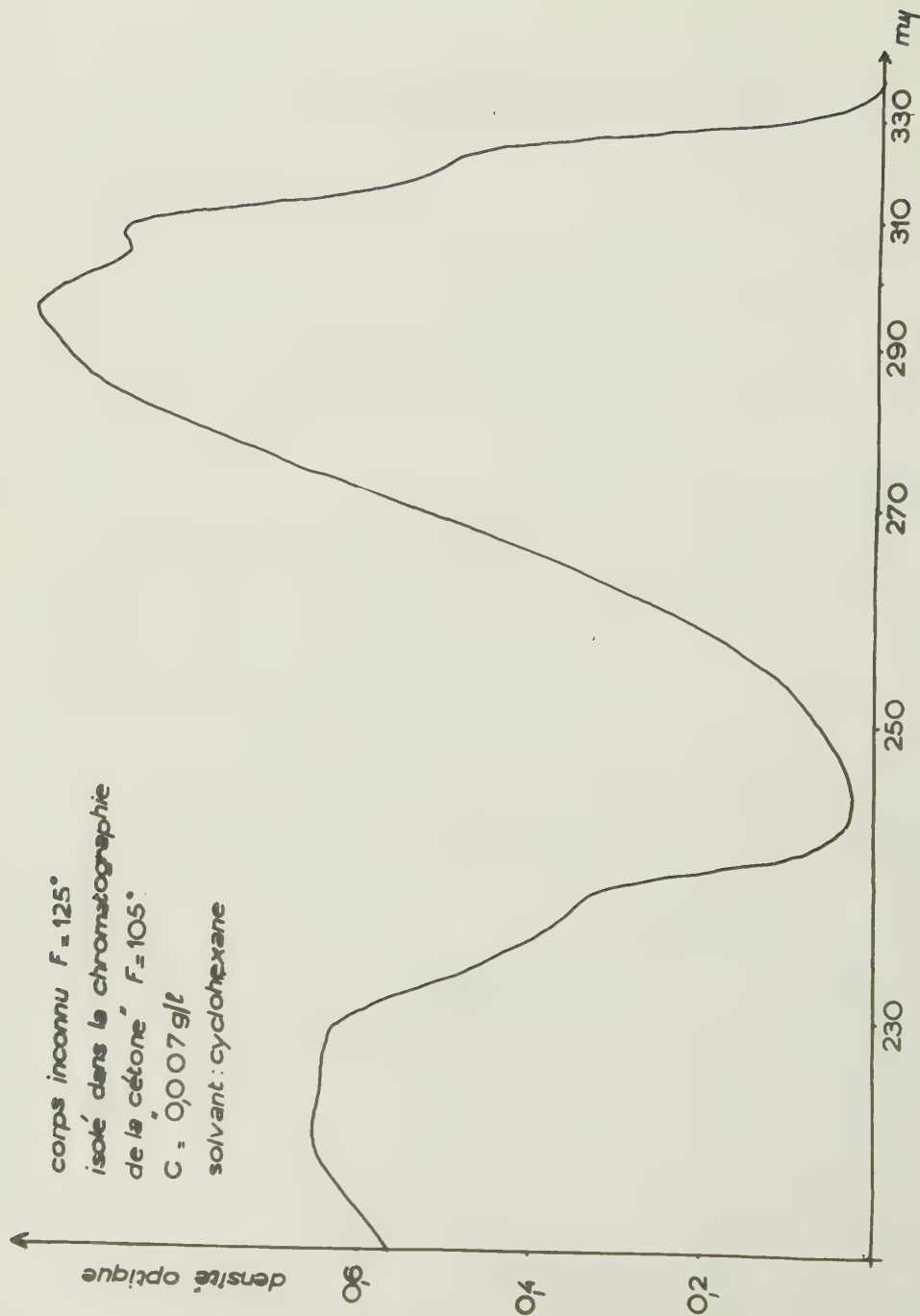


Fig. 5

Plusieurs observations appuient cette hypothèse :

a) Les différentes analyses du produit F = 105° comportent toujours un excès de carbone, allant jusqu'à 1,1 % pour la dernière expérience.

b) La détermination du poids moléculaire par la méthode de RAST, aisée et correcte dans le cas de la cétone F = 52°, est impossible avec la cétone F = 105° dont le mélange avec la camphre est vitreux.

3 - MISE EN EVIDENCE DE L'EXISTENCE DES COMPLEXES MOLECULAIRES : DIBENZYL-2-2-CYCLOHEXAN - ONE ou OL - TRANS-STILBENE.

a) Séparation des constituants :

La chromatographie comparée des deux substances cétoniques F = 105° et F = 52° sur couche mince de gel de silice apporte une preuve décisive de l'hétérogénéité du corps F = 105°, combinaison de la dibenzyl-2-2-cyclohexanone-1 F = 52° et d'un composé éthylénique. De ce dernier, la chromatographie d'adsorption sur colonne d'alumine neutre MERCK de la substance F = 105° permet d'isoler quelques milligrammes, fondant à 125° et de formule brute $(C_n H_{n-1})_x$ avec $7 \leq n \leq 9$. La comparaison des spectres U.V. et l'épreuve de mélange montrent qu'il s'agit de trans-stilbène $(C_7 H_6)_2$: F = 125°, $\lambda_{max} = 295 m\mu$ (11), $\epsilon = 25000$ (fig. 5).

L'alcool F = 110°, chromatographié sur alumine neutre MERCK se révèle composé d'un alcool identique en ses dérivés à l'alcool vitreux issu de la cétone F = 52°, de stilbène et d'une très faible quantité d'une troisième substance F = 137°.

b) Synthèse des deux complexes moléculaires F = 105° (cétone) et F = 110° (alcool) à partir de leurs constituants :

La stoechiométrie des complexes pouvait facilement se déduire de la comparaison des coefficients d'extinction molaire, calculés à partir des spectres U.V. des complexes et de leurs constituants purs, en particulier pour l'alcool F = 110° :

<u>Substance</u>	<u>$\lambda_{CH_{m\mu}}$</u>	<u>$\xi \text{ (mole)}^{-1} . l . cm^{-1}$</u>
Complexe : alcool F = 110°	296	6750
Stilbène	"	27000 (11) 25000*
Alcool vitreux	"	0
Cétone F = 105°	"	6800
Cétone F = 52°	301	120

Ces données suggèrent un rapport molaire : cétone/ ou alcool/stilbène très voisin de 3/1 dans les deux complexes, que leur synthèse confirme pleinement. La synthèse alcool vitreux + stilbène fournit également la substance F = 137° déjà isolée par chromatographie de l'alcool cristallisé F = 110°.

4 - D'OU VIENT LE STILBENE DANS LA BENZYLATION DE LA CYCLO- HEXANONE ?

La formation de stilbène à partir de chlorure de benzyle, en présence de sodium ou d'un dérivé sodé, tel qu'alcoolate ou amidure de

* Suivant nos mesures, dans le cyclohexane.

sodium, par dissociation de l'halogénure d'alcoyle en alcoylidène $C_6H_5CH=$ et hydracide HCl, et recombinaison partielle en dialcoylidène, a été signalée par NEF (12) et réalisée par ACREE (13), sous l'influence du phénylsodium, puis par Madame RAMART-LUCAS (14) dans la préparation du dibenzyle, par action du sodium ou du magnésium sur le chlorure de benzyle pur. La génération de stilbène dans la benzylation de la cyclohexanone au moyen soit de l'amidure de sodium, soit de l'amylate tertiaire de sodium est un exemple de la recombinaison de radicaux alcoylidène en oléfine, prévue par NEF dans l'analyse de ces réactions.

Quant au mode d'association du stilbène avec les dibenzyl-2-2-cyclohexan-one-1 et ol-1 dans les substances $F = 105^\circ$ et $F = 110^\circ$, nous en traiterons dans l'étude générale des composés d'addition rencontrés au cours des synthèses des ortho-polybenzylcyclohexan-ones et ols.

*

*

*

Deuxième Partie

-:-:-:-

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES ORTHO-(MONO-ET-POLY-) BENZYL CYCLOHEXAN-ONES et-OLS

-:-:-:-:-:-:-

Pour essayer d'interpréter les complexes déjà décrits par des méthodes spectroscopiques, nous avons été amenée à préparer l'ensemble des ortho-(mono-et-poly-) benzylcyclohexan-ones et-ols, dont certains n'étaient pas connus, et à les soumettre à l'absorption infra-rouge et ultra-violette. Ainsi devons-nous, d'une part, observer la modification progressive des spectres en fonction du nombre de substituants autour de la fonction, d'autre part, comparer l'absorption des composés complexes et de leurs constituants purs, dans l'espoir de mettre en évidence des bandes attribuables à la formation et à la structure propre du complexe. Dans la troisième partie, nous verrons que ce dernier but n'a été que partiellement atteint.

A - CETONES

1 - SPECTRES U.V. DES CETONES.

En absorption U.V., les cétones présentent une bande faible, voisine de $290 \text{ m}\mu$. Dans un certain nombre de cétones orthobenzylées, plusieurs auteurs (15, 4) ont observé une forte exaltation de cette bande. La modification du spectre est plus ou moins accentuée, variable avec la

configuration de la cétone examinée sans que des conclusions générales précises sur la nature de l'action ainsi traduite et sa relation avec la structure moléculaire puissent être établies (4).

En effet, si l'influence hyperchrome des groupes benzyles sur la bande R du carbonyle est générale pour toutes les cétones examinées, l'élévation correspondante du maximum d'absorption n'est nullement proportionnelle au nombre de radicaux substituants, par exemple : (4)

dibenzyl-2-2-cyclopentanone	$\lambda_{\max} = 302 \text{ m}\mu$	$\xi_{\max} = 137$
tétrabenzyl-2-2-5-5-cyclopentanone	$\lambda_{\max} = 301 \text{ m}\mu$	$\xi_{\max} = 109$

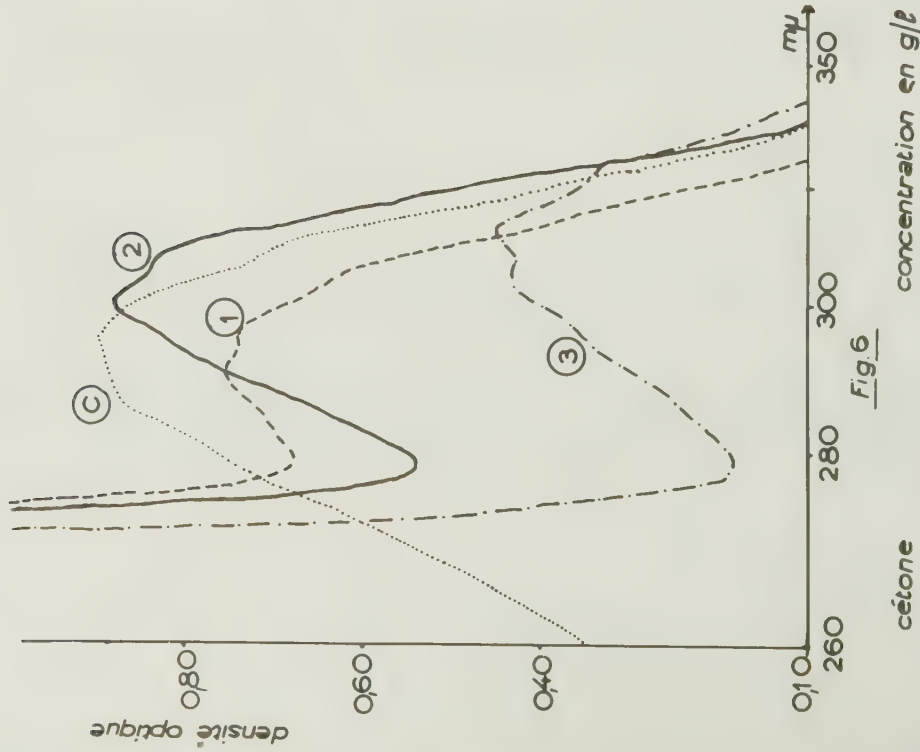
Par ailleurs, le déplacement des bandes en fonction des substitutions -dont l'étude systématique ne paraît pas avoir été faite- n'obéit pas non plus, en apparence, à une loi simple*.

Quant à l'origine même de l'augmentation d'intensité de la bande R, elle est généralement attribuée aux influences mutuelles des groupes chromophores à travers l'espace (15, 16, 17, 18).

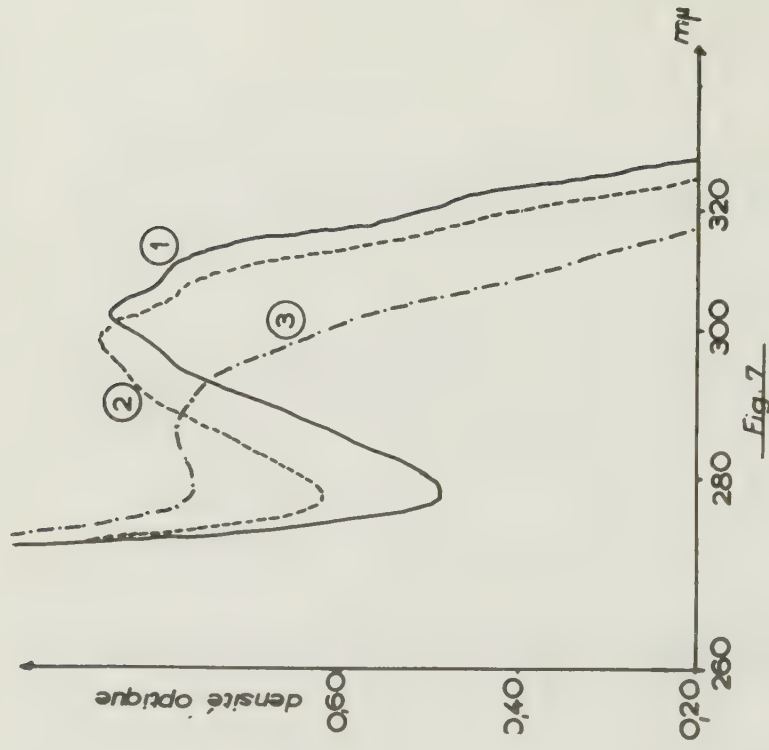
Discussion :

On sait que les transitions $n \longrightarrow \pi^*$ auxquelles sont attribuables les bandes de plus grande longueur d'onde du carbonyle, devraient être interdites par raison de symétrie dans les cétones simples. Selon POPLÉ et SIDMAN (20), leur observation avec une faible intensité est

* Sur l'absorption U.V. des α -méthyl- et $\alpha\alpha$ -diméthylcyclohexanones, une étude de KIRRMANN et CANTACUZENE (19) nous a livré quelques renseignements avec lesquels nos résultats sont en accord.



- c) cyclohexanone
 1) benzyl-2-cyclohexanone
 2) tribenzyl-2,2,6,6-tetracyclohexanone



- cétone
- 1) dibenzyl-2-2-cyclohexanone $F_{\lambda} 52^{\circ}$
 2) dibenzyl-2e-6a-cyclohexanone $F_{\lambda} 57^{\circ}$
 3) dibenzyl-2e-6e-cyclohexanone $F_{\lambda} 122^{\circ}$
- C en g/l
 248
 232
 2346

provoquée par la vibration de la molécule autour de sa position d'équilibre. De fait, KIRRMANN et CANTACUZENE (19) mesurant le décalage $\Delta\nu$ -exprimé en cm^{-1} - entre les épaulements ou pics secondaires de ces bandes dont la structure est fréquemment fine, ont trouvé le même ordre de grandeur que celui des fréquences de vibrations moléculaires, ce qui renforce l'hypothèse précédemment émise (20).

Lorsque l'interdiction de la transition $n \longrightarrow \pi^*$ par raison de symétrie n'est plus strictement remplie, ce qui est le cas des groupes carbonyles influencés par des électrons π se trouvant dans leur voisinage, l'intensité de la transition ainsi produite serait encore petite vis à vis de celle réalisée par la vibration moléculaire. COOKSON et WARIYAR (17) ont déterminé empiriquement et LABHART et WAGNIERE (18) ont confirmé mathématiquement, sur de nombreuses cétones β - γ non saturées, les conditions structurales requises pour que l'action spatiale entre carbonyle et groupe éthylénique ou aromatique se manifeste : les orbitales des deux chromophores doivent se recouvrir, leurs axes étant dirigés l'un vers l'autre, c'est-à-dire que les groupes -C=C- et C=O ne doivent pas être coplanaires (18).

En ce qui concerne les cyclohexanones orthobenzylées (ou γ - δ non saturées), ne peut-on penser, avec HUITRIC et KUMLER (15), que la libre rotation du noyau aromatique autour de $\text{C}\beta$ en le rendant périodiquement proche du carbonyle, réalise cette orientation privilégiée responsable de l'exaltation de la bande R ? Les données spectroscopiques fournies par les six cyclohexanones orthobenzylées, rassemblées dans le tableau suivant II, donnent quelques indications à ce sujet (tableau II et fig. 6 & 7). (A dessein, nous avons indiqué les longueurs d'onde correspondant au maximum (nombre souligné) et aux épaulements, dans chaque bande à structure fine).

TABLEAU II

MAXIMA D'ABSORPTION U.V. DES CYCLOHEXANONES -(MONO-ET POLY-)
BENZYLEES EN SOLUTION DANS LE CYCLOHEXANE

	F	CH λ_{max} (Å)	Bandes R max (mole) ⁻¹ .l.cm ⁻¹
I - Cyclohexanone		2760 2840 2920 2970 3070	15
II - Benzyl-2-cyclohexanone	30°	2830 2890 2940 3040 3120	31,5
III - Dibenzyl-2-2-cyclohexanone	52°	2950 3020 3090 3200	105
IV - Dibenzyl-2e-6e-cyclohexanone ...	122°	2860	93
V - Dibenzyl-2e-6a-cyclohexanone ...	57°	2920 2980 3060 3200	105
VI - Tribenzyl-2-2-6-cyclohexanone	67°	2940 3000 3070 3160	108
VII - Tétrabenzyl-2-2-6-6-cyclohexanone	177°	2950 3030 3120 3210 3330	80

Résultats :

Etant donné la faible intensité de la bande R, nous avons opéré en solution cyclohexanique, non à concentration constante, mais de manière à obtenir un rapport I_0/I du même ordre pour toutes les cétones examinées (fig. 4), afin de mieux comparer les courbes : maxima, principaux et secondaires, et les épaulements, du moins du côté de la bande non perturbé par le spectre du groupement benzyle. Le cyclohexane a été choisi comme solvant pour éviter l'atténuation des structures fines et le déplacement hypsochrome des bandes R, provoqués par les solvants excédentaires en électrons comme l'éthanol (19, 21).

Dans ces conditions opératoires, trois séries de remarques peuvent être faites :

a) Les bandes R de toutes les cyclohexanones orthobenzylées, sauf une, présentent une structure fine plus accentuée que celle de la cyclohexanone, et d'autant plus accentuée que croît le nombre de radicaux benzyles autour de la fonction. Seule, la dibenzyl-2e-6e-cyclohexanone engendre une courbe régulière, sans épaulement net, semblable à celle d'une

cétone aliphatique symétrique, comme si la partie

$$\begin{array}{c}
 \text{CH} \quad \text{CH} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2 \quad \text{C} \quad \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \\
 \quad \quad \quad \parallel \\
 \quad \quad \quad \text{O}
 \end{array}$$

imposait son caractère à la molécule.*

* On ne peut invoquer un effet de concentration : les trois cétones dibenzylées ont été étudiées à des concentrations équivalentes. Quant à la monobenzylcyclohexanone, à deux concentrations différentes, inférieures à celles de la solution de cyclohexanone de référence, sa bande R a révélé la même structure fine.

b) On retrouve l'effet hyperchrome des groupes benzyles sur la bande R, signalé par CONIA et ses collaborateurs (4) avec la même absence de loi en fonction de leur nombre. L'absorption du carbonyle est un peu plus intense lorsqu'un substituant en α est en position axiale (cétones III, V, VI), mais elle diminue assez fortement quand il y en a deux (25 à 30 %) : cas de la tétrabenzylcyclohexanone ; la bande se dédouble alors en deux pics nets d'intensité presque égale et inférieure au maximum présenté par la dibenzyl-2e-6e-cyclohexanone.

c) Le déplacement de la bande R est tantôt hypsochrome : pour les deux cétones ne possédant que des radicaux équatoriaux, donc parallèles au groupe absorbant C=O - fait déjà observé par KIRRMANN et CANTACUZENE (19) dans le cas de l' α -méthylcyclohexanone en solution cyclohexanique - tantôt bathochrome, pour toutes les cétones à groupements axiaux, c'est-à-dire non planaires, et particulièrement important pour la cétone tétrabenzylée.

Ici, l'effet hyperchrome semble donc dépendre de la configuration d'une manière analogue à celle relevée chez les cétones β - γ non saturées (22), compte-tenu d'une proximité moins grande des chromophores dans la rotation du groupe phényle autour de l'atome de carbone C_β des cyclohexanones orthobenzylées :

* En solution éthanolique, le déplacement est au contraire bathochrome, d'après HUITRIC et KUMLER (15) pour la 2-parachlorobenzylcyclohexanone et la 2e-6e-bis (p-chlorobenzyl-) cyclohexanone, ce qui montre l'influence de la polarité du solvant dans cet effet.

	λ max	ξ (mole) ⁻¹ .l.cm ⁻¹
Phényl-2-cyclohexanone	291 m μ	40
Benzyl-2-cyclohexanone	289 m μ	31,5
Diphényl-2-2-cyclohexanone	298 m μ	125
Dibenzyl-2-2-cyclohexanone	301 m μ	105

Dans le cas de la tétrabenzylcyclohexanone, il s'agit vraisemblablement d'un exemple d'effet "réflexe" analogue à celui mis en évidence par SANDRIS et OURISSON sur la tétraméthyl-3-3-5-5-cyclohexanone (21, 23) : deux groupes méthyle ne pouvant s'approcher qu'à 3,3-3,4 Å environ (24) et la distance entre directions axiales du cycle cyclohexanique non déformé étant voisine de 2,5 Å (24, 25), il y a écartement des directions axiales et par suite "pincement" des directions équatoriales associées de sorte que de part et d'autre du carbonyle, aucun substituant, même pseudo-équatorial, ne lui est coplanaire. Ceci pourrait expliquer le fort déplacement bathochrome de la transition $n \longrightarrow \pi^*$. De plus, la répercussion de l'effet "réflexe" le long du cycle le déforme sans doute dans le sens d'un aplatissement rendant compte de la structure fine très accentuée de sa bande R. Enfin, on peut vérifier sur les modèles moléculaires que les substituants pseudo-axiaux sont pratiquement bloqués et que les groupes pseudo-équatoriaux étant moins mobiles et moins fréquemment proches du carbonyle, leur interaction en est affaiblie et de même l'intensité de l'absorption qui la traduit.

En résumé, des résultats concernant l'ensemble des cyclohexanones orthobenzylées, il semble ressortir que :

1° - Le déplacement de la bande R est particulièrement sensible à la stéréochimie des groupes : substituants en α et C=O : il est hypsochrome lorsque ces groupes sont coplanaires, bathochrome dans le cas

contraire.

2° - Il est plus difficile de lier l'intensité de la transition $n \longrightarrow \pi^*$ à une orientation déterminée de ces mêmes groupes puisque la cétone diéquatorialement substituée montre une exaltation du même ordre que ses deux stéréoisomères équatorial-axial. D'autres mesures sont nécessaires pour préciser ces conclusions.

2 - SPECTRES I.R. DES CETONES.

Au fur et à mesure des substitutions, le déplacement vers les basses fréquences de la bande de vibration de valence $\nu_{C=O}$ n'est important que pour la cétone tétrabenzylée ($\Delta \lambda = 23 \text{ cm}^{-1}$, par rapport à la cyclohexanone : tableau III).

III - TABLEAU DES VIBRATIONS DE VALENCE DES CYCLOHEXANONES MONO- ET POLYBENZYLEES

	$\nu_{C=O}^{CCl_4} \text{ cm}^{-1}$
Cyclohexanone	1715
Benzyl-2-cyclohexanone	1712
Dibenzyl-2-2-cyclohexanone	1707
Dibenzyl-2e-6a-cyclohexanone	1709
Tribenzyl-2-2-6-cyclohexanone	1706
Tétrabenzyl-2-2-6-6-cyclohexanone	1692

$$C = \frac{M}{100} \quad ; \quad \text{épaisseur de cellule} = 0,2 \text{ mm}$$

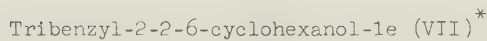
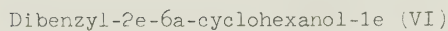
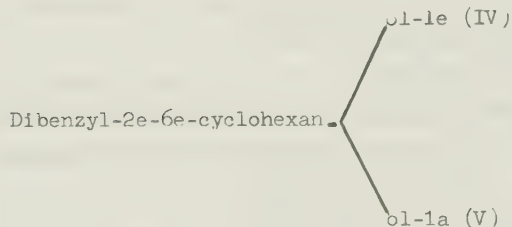
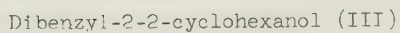
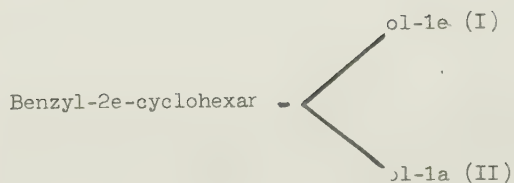
B - ALCOOLS

Introduction

Plusieurs auteurs (26 à 32) ont mis en évidence l'existence d'une interaction intramoléculaire entre un groupe hydroxyle alcoolique et un système d'électrons π en utilisant l'absorption dans l'infra-rouge. Le spectre des alcools primaires, secondaires et tertiaires α - β et β - γ -éthyléniques ainsi que celui des 1-et-2-aryl-alcanols présente généralement une bande ν_{OH} dissymétrique, résoluble graphiquement en deux bandes distinctes dont la position, mais non l'intensité, semble indépendante de la structure moléculaire*. De plus, à une fréquence nettement plus basse, et pour les seuls alcools β - γ -éthyléniques et les 2-aryl-éthanol, une nouvelle bande apparaît, beaucoup moins bien localisée que les précédentes, et d'intensité très sensible à la conformation de l'alcool. L'hypothèse d'une isomérisation rotationnelle, compliquée de l'interaction OH-électrons π a été proposée, en particulier par OKI et IWAMURA (26 b) pour expliquer l'origine de ce dédoublement de la bande de vibration de valence, qui s'atténue ou disparaît dans les homologues supérieurs : alcools γ - δ -éthyléniques et 3-aryl-propanols.

Contrairement aux séries aliphatique et aromatique, la série cyclanique a été très peu étudiée et les rares exemples trouvés dans la littérature (26 e et 26 f) confirment que l'interaction interne dépend ici étroitement de la conformation et de la configuration de la molécule. En examinant l'influence d'un encombrement progressif de la fonction sur les cyclanols α -(mono-et-poly) substitués, nous avons observé un certain

* Cette division suppose que la bande observée est le résultat d'un recouvrement de deux bandes symétriques obéissant à la fonction de LORENTZ (26g)



* Le spectre I.R. de ces deux alcools dans la région $950-1100\text{ cm}^{-1}$ ne présente que la bande $\nu_{\text{C-O}}$ de l'isomère équatorial à 1065 cm^{-1} (33).

nombre de phénomènes qui sont probablement en liaison avec les faits mentionnés ci-dessus, bien que la position du système d'électrons π par rapport au groupe fonctionnel, ici γ - δ , soit nettement en dehors des limites de l'apparition d'un doublet ν_{OH} en série aliphatique. L'étude présente concerne la vibration ν_{OH} de l'ensemble des cyclohexanols α benzylés (voir page 22).

1 - ETUDE DE LA VIBRATION DE VALENCE DES CYCLOHEXANOLS ORTHO (MONO ET POLY-) BENZYLES.

a) Liaisons intermoléculaires :

La plus grande partie de nos mesures spectrophotométriques a été faite en solution dans le tétrachlorure de carbone, à la concentration M/10 qui permet d'observer les actions intermoléculaires des alcools. Les spectres obtenus (fig. 8) montrent que les phénomènes d'associations intermoléculaires sont étroitement liés à l'encombrement stérique autour de la fonction. La bande généralement attribuée aux dimères (34), vers 3500 cm^{-1} , s'affaiblit progressivement lorsqu'on augmente le nombre de groupes benzyle en α de l'hydroxyle ; déjà très atténuée pour le tribenzyl-2-2-6-cyclohexanol, elle disparaît complètement dans le cyclohexanol tétrasubstitué. Quant à la large bande due à la présence des autres polymères, vers 3300 cm^{-1} , elle n'est plus perceptible qu'avec les mono-benzyl-cyclohexanols cis et trans. Comme l'ont déjà signalé plusieurs auteurs (35, 36, 37), l'association d'un hydroxyle équatorial est plus forte que celle de l'isomère axial.

b) Vibration de valence :

L'accumulation progressive des radicaux benzyle autour de la fonction fait apparaître des modifications profondes du spectre dans

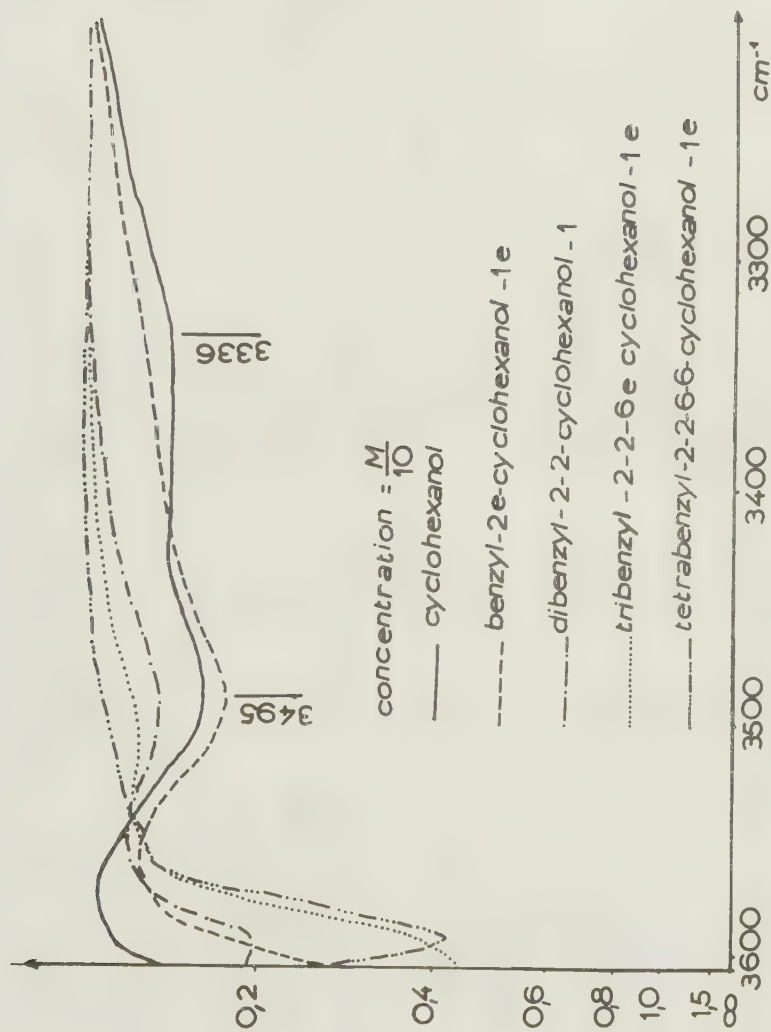


Fig 8

Liaisons intermoléculaires des cyclohexanols δ (mono et poly) benzylés

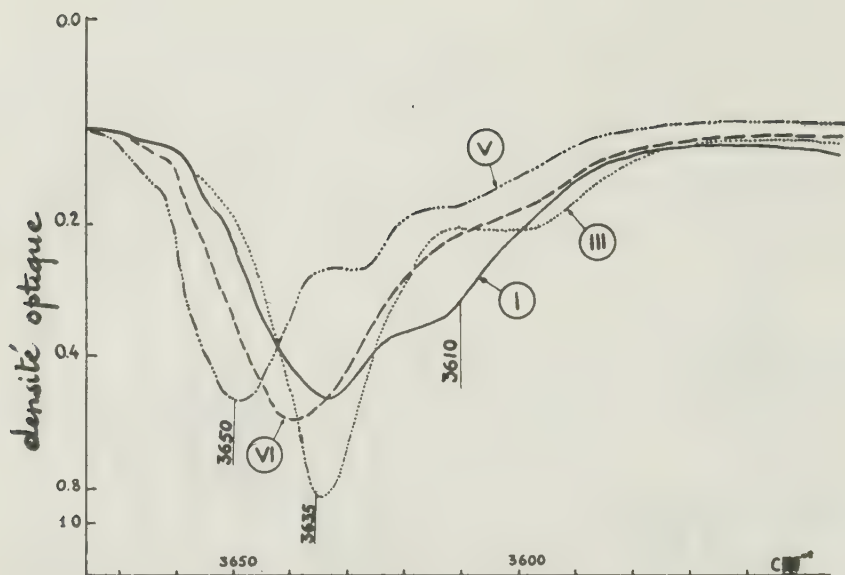


Fig. 9. — Spectres des cyclohexanols α benzylés présentant un épaulement distinct de la vibration ν_{O-H} fondamentale. $C = M/10$ dans CCl_4 .

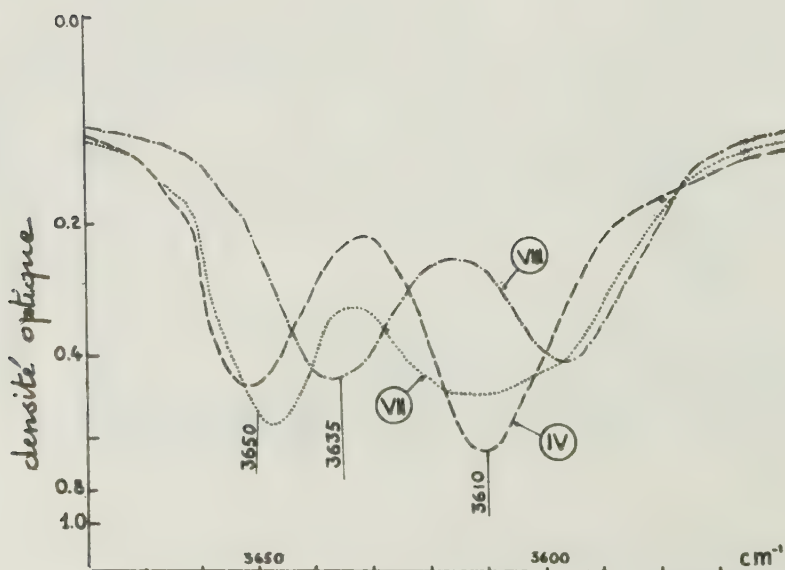


Fig. 10. — Spectres des cyclohexanols α benzylés possédant un doublet ν_{O-H} . $C = M/10$ dans CCl_4 .

la région $3650-3600\text{ cm}^{-1}$:

- soit un épaulement bien distinct de la bande ν_{OH} , toujours situé vers les basses fréquences (fig. 9) ;

- soit un doublet ou un multiplet ν_{OH} , l'une des composantes se situant à une fréquence parfois beaucoup plus élevée que celle de la vibration normale du cyclohexanol et l'autre à une fréquence nettement plus basse (fig. 10).

Le tableau IV rassemble toutes les données expérimentales auxquelles nous joindrons quelques remarques :

- La position des bandes est insensible aux variations de concentration ($C = M/100$, $C = M/10$, $C = M/2$) ; il ne saurait donc être question ici d'association intermoléculaire.

- Le facteur stérique influe, tant sur la localisation que sur l'intensité des bandes :

. Seuls les cyclohexanols disubstitués en position équatoriale:IV, V, VII présentent une forte bande vers 3650 cm^{-1} et une autre bande vers 3610 cm^{-1} , intense lorsque l'hydroxyle est équatorial ou réduite à un épaulement dans le cas d'un OH axial.

. La présence d'un substituant axial dans la molécule abaisse généralement la fréquence de cette deuxième bande:III, VI, VIII.

2 - DISCUSSION.

On admet généralement que le multiplet ν_{OH} des alcools éthyléniques est dû à l'existence d'isomères rotationnels, la plus basse fréquence étant attribuée à la vibration de l'isomère stabilisé par l'action

T A B L E A U IV

Alcool	Eb ou F	Bandes et épaulements de la vibration ν_{OH} en cm^{-1}	Référence (préparation) ou dérivés
cyclohexanol	Eb = 161°	3633	
I	F = 77°	3618 3634	(40)
II	Eb ₂₂ = 130°	3640	(41)
III	Eb ₁₇ = 238-240°	3600 3635	* 3-5 D.N.B. F = 182° P.U. ** F = 164°
IV	F = 123°	3610	(7)
V	F = 60°	3610 3628	(7)
VI	F = 72°	3600 3639	(7)
VII	(F = 119° (éther de pétrole) (F = 116°-117° (CH ₃ OH))	3610	pas de dérivés
VIII	F = 156°-157°	3595 3637	pas de dérivés

* 3-5-Dinitrobenzoate

** Phényluréthane

interne OH-électrons π , qui affaiblit la liaison O-H (26, 32).

Il paraît séduisant de retenir cette hypothèse dans un essai d'interprétation de nos spectres de cyclohexanols α -benzylés, la non planéité du cycle offrant la possibilité d'isoméries nouvelles.

En effet, le groupe fonctionnel d'un isomère de rotation peut se trouver dans le voisinage immédiat du ou des noyaux aromatiques et prendre part à l'interaction interne OH-électrons π , de sorte que sa fréquence de vibration diminue et que sa proportion à l'équilibre augmente, ce que traduit l'apparition d'une bande bien individualisée vers les grandes longueurs d'onde (fig. 9). L'effet est évidemment maximum en VIII qui présente une bande très intense à 3595 cm^{-1} *.

D'autre part, dès la monobenzylation, la vibration fondamentale ν_{OH} du cyclohexanol (3633 cm^{-1}) est déplacée vers les grandes fréquences, surtout dans le stéréoisomère axial II (38), en lequel l'effet "barrière" des hydrogènes axiaux du cycle en 3 et 5 renforce la liaison O-H, ce qui est en accord avec la moindre réactivité de l'hydroxyle axial dans les cyclanols monosubstitués (39) :

$$\begin{aligned}\nu_{\text{OH}}(\text{axial}) &= 3640 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{OH}}(\text{équatorial}) &= 3634 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

On peut également supposer que les atomes d'hydrogène du ou des méthylènes latéraux en position β par rapport à l'hydroxyle exercent

* Ceci représente un déplacement $\Delta \nu_{\text{OH}} = 38 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à la vibration fondamentale ν_{OH} du cyclohexanol.

sur ce dernier un effet répulsif, beaucoup plus sensible lorsque le ou les substituants sont équatoriaux, les deux groupes d'atomes étant alors très proches^{*}. Pour l'isomère d'orientation privilégiée, cette répulsion augmenterait la constante de force de la liaison O-H et serait responsable de l'élévation de la fréquence de la vibration correspondante :

(V)	3650 cm ⁻¹
(IV)	3652 cm ⁻¹
(VII)	3653 cm ⁻¹

A cet égard, le cas du cyclohexanol tétrabenzylé paraît anormal, la bande de plus haute fréquence se situant vers 3637 cm⁻¹, donc très près de la fréquence fondamentale du cyclohexanol (3633 cm⁻¹). Mais ici se manifeste à nouveau l'interaction des groupes benzyle axiaux 2-6, comme dans la cétone correspondante (voir page 19). La géométrie du système peut s'en trouver modifiée, au niveau non seulement des atomes de carbone 2-6, mais aussi de l'atome de carbone 1 qu'ils encadrent. De plus, l'encombrement stérique est tel que le groupe fonctionnel de l'isomère responsable de la bande de plus haute fréquence (3637 cm⁻¹) peut subir, lui aussi, l'influence des électrons π des substituants. Par contre, la libre rotation des groupements pseudo-équatoriaux étant restreinte, les conditions de rapprochement entre méthylènes latéraux et hydrogène hydroxylique seraient moins favorables à l'accroissement de la constante de force de la liaison O-H. De ces deux actions contraires dans l'isomère en question, il résulterait une faible modification de la vibration ν_{OH} par rapport aux

* L'examen du modèle moléculaire confirme la grande proximité des atomes d'hydrogène appartenant respectivement à l'hydroxyle et aux groupements méthylènes extracycliques.

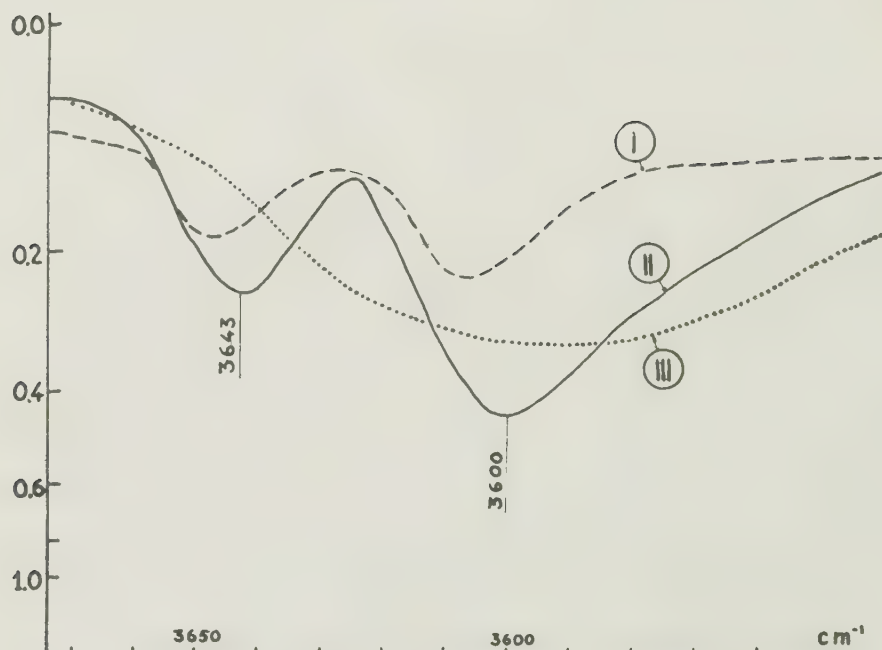


Fig. 41 — Effets de solvants sur le cyclanol IV
 $C = M/2$ dans (1) CCl_4 $\epsilon = 2,238$
 (2) CHCl_3 $\epsilon = 4,806$
 (3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ $\epsilon = 28,06$
 $\epsilon =$ constante diélectrique.

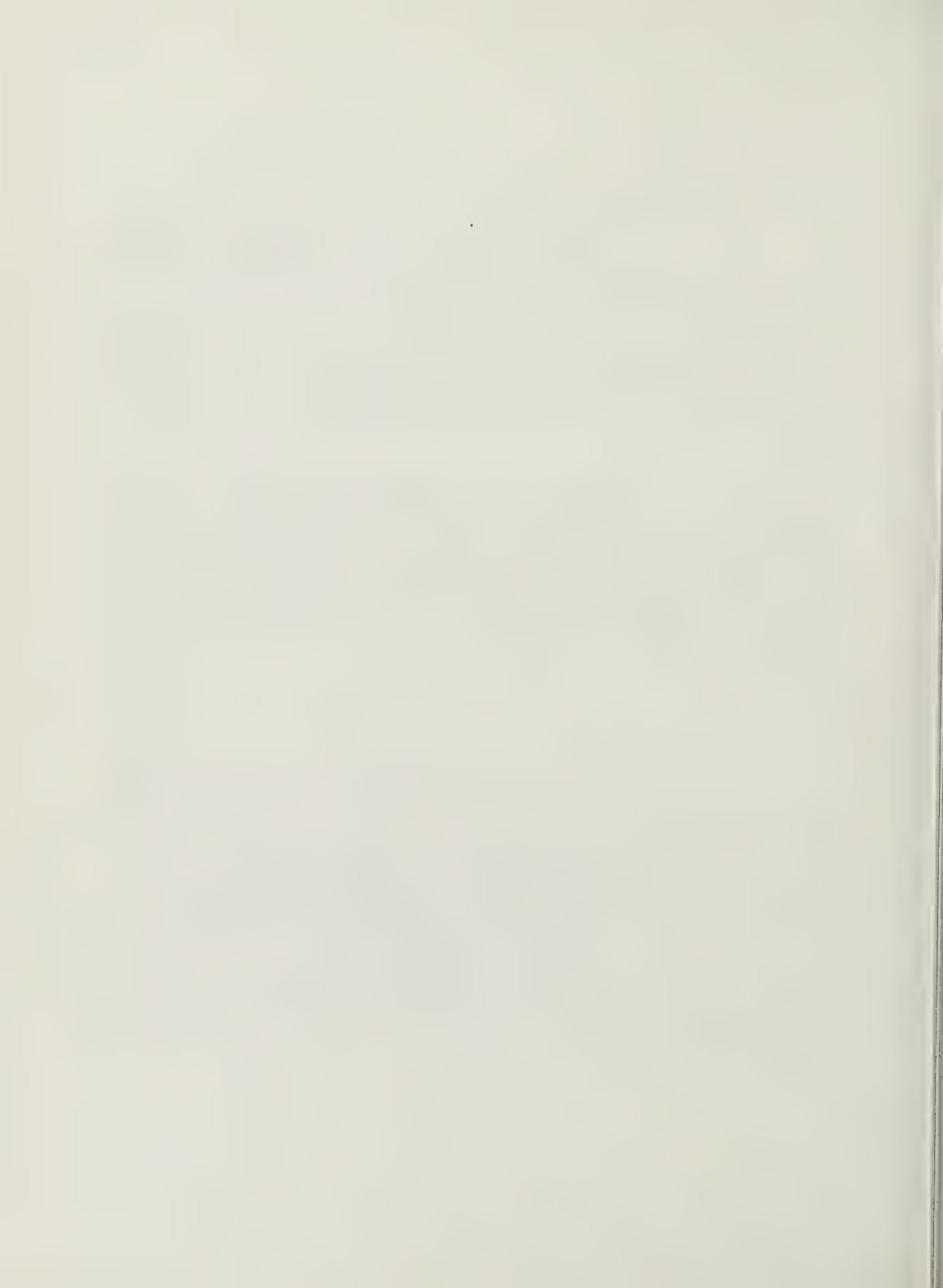
homologues moins substitués et par suite moins contraints.

Les isomères rotationnels étant sensibles à la température et à la polarité du solvant, nous aurions désiré vérifier cette hypothèse en étudiant le déplacement de l'équilibre en fonction de ces deux facteurs. Malheureusement, l'appareil dont nous disposions ne se prêtant pas à une étude de la variation de température, nous n'avons pu réaliser que quelques essais de solvants de polarité croissante avec les alcools IV, V et VIII.

Dans le chloroforme, les spectres de ces trois alcools présentent un net renforcement de la bande de plus basse fréquence. L'isomère qui lui correspond est donc stabilisé par un milieu polaire. Dans le nitroéthane, les associations soluté-solvant masquent entièrement les phénomènes d'isomérisation. L'allure générale des spectres est celle que représente la figure 11, relative à l'alcool IV.

Conclusion.

Les spectres d'absorption infra-rouge de la vibration ν_{OH} des cyclohexanols α -(mono- et poly-) benzylés révèlent l'hétérogénéité de leur conformation par l'apparition d'un doublet. La présence d'une bande de basse fréquence, de position assez variable, traduit très probablement une interaction intramoléculaire : O-H électrons π des groupes phényle dans l'un des conformères. L'effet "barrière" des hydrogènes axiaux du cycle en 3 et 5 sur un OH axial et la répulsion exercée par les groupes méthylène extracycliques semblent être responsables de la stabilisation d'un deuxième isomère rotationnel, absorbant à une fréquence nettement plus élevée que la fréquence ν_{OH} du cyclohexanol.



Troisième Partie

-:-:-

RECHERCHES SUR LA NATURE DES COMPLEXES

RENCONTRES AU COURS DE CETTE ETUDE

-:-:-:-:-:-:-:-:-

I - PROPRIETES D'ASSOCIATION DES DIBENZYL-2-2-CYCLOHEXAN-ONE ET OL AVEC DIFFERENTES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Dans la première partie de ce travail, nous avons mis en évidence l'existence en phase solide de deux produits d'addition particulièrement stables du trans-stilbène avec les dibenzyl-2-2-cyclohexan-one et ol. De plus, la préparation de cette cétone et de cet alcool a révélé l'extrême facilité de combinaison de ces substances avec les solvants de cristallisation ou avec des hydrocarbures aromatiques comme le benzène, le dibenzyle et le diphényle, les complexes résultants, tous solides, étant plus ou moins stables (tableau V).

Deux questions se posent :

1° - Quel genre d'association existe-t-il entre les molécules composantes ?

2° - La propriété d'additivité est-elle due à une particularité de structure des deux molécules cyclohexaniques, à un "effet gem-dibenzyl" par exemple, ou d'autres cyclohexan-ones et-ols substitués par des

groupes benzyle la possèdent-elles ?

L'étude systématique de ce deuxième point n'a pas été abordée ici. Nous avons simplement cherché à déterminer la nature des trois complexes solides bien définis :

dibenzyl-2-2-cyclohexanone + stilbène	:	3/1 : F = 105°
dibenzyl-2-2-cyclohexanol + stilbène	:	3/1 : F = 110°
dibenzyl-2-2-cyclohexanol + benzène	:	3/1 : F = 50-64

Ceci nous amène à exposer très brièvement quelques notions sur les complexes.

II - GENERALITES SUR LES COMPLEXES.

La littérature relate de nombreux exemples de formation de composés d'addition à partir d'entités organiques stables. Nous en citons quelques-uns : le trans-stilbène s'associe aisément avec des substances aussi diverses que le s-trinitrobenzène, le dibenzyle, l'anhydride maléique, le chloranil, les sels de tropylium (perchlorate et tétrafluoroborate) (43, 44) etc. Les cyclohexanones α -bromées en solution dans les hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques et dans les alcools ont un comportement anormal en absorption I.R. et U.V. qui a été attribué à des phénomènes d'association (21) (45). Une interaction moléculaire du cyclohexanol et du benzène a été détectée par des mesures de viscosité et d'absorption dipolaire et par la spectroscopie Raman (46, 47).

A - Essais de classification.

La génération des complexes moléculaires relève de

mécanismes variés, souvent assez mal connus. Aussi paraît-il plus simple de baser les essais de classification de ces composés sur la nature des forces qui lient entre elles les molécules composantes. Nous décrirons deux tels essais, suggérés respectivement par G.W. WHELAND (48) et par A. E. LUTSKII (56).

WHELAND distingue deux grandes classes de complexes suivant que les forces de liaison sont, de façon prédominante, "mécaniques" ou "chimiques".

a) Lorsque les forces de liaison sont plus mécaniques que chimiques, le réseau cristallin, la compacité et la stéricité des composants sont des facteurs majeurs de la formation du complexe et les forces d'attraction sont peu puissantes : les composés d'inclusion (49, 50), les clathrates (49, 51) et sans doute les complexes 3/1 du p-p' dinitrodiphényle avec le diphényle et le p-hydroxydiphényle (52) (43) font partie de cette classe.

b) Lorsque les forces de liaison sont ou semblent être essentiellement chimiques, on rencontre :

1 - soit des liaisons de nature électrostatique ou ionique entre des atomes individuels et identifiables, par exemple dans les complexes à liaison hydrogène ou les composés de type "onium" (complexes σ) ;

2 - soit des liaisons par transfert de charge électronique d'un atome ou d'une molécule "donneur" à un atome ou une molécule "accepteur" avec leurs modes différents suivant la nature des orbitales impliquées dans la transition (53) ;

3 - soit encore des liaisons de polarisation, qui incluraient à la fois un processus de transfert de charge et une interaction plus ou moins faible entre des groupes polaires d'un composant et un deu-

xième composant polarisable (54).

Il n'y a pas de distinction nette du point de vue des effets expérimentaux entre complexes de transfert de charge, d'une part, et complexes à liaison hydrogène ou à liaison de polarisation, d'autre part: leurs spectres I.R., en particulier, montrent d'étroits parallélismes. Aussi, MULLIKEN et PERSON proposent-ils d'englober sous le titre unique de complexes "donneur-accepteur" les composés dans lesquels la stabilisation due au transfert de charge est d'importance faible, comparée, par exemple, à la stabilisation par les forces électrostatiques (55).

LUTSKII expose une autre classification des composés d'addition en considérant, parmi les forces responsables de l'interaction moléculaire celles "qui agissent à distance", telles que les forces de dispersion et les forces électrostatiques, et celles "qui s'exercent à proximité", c'est-à-dire à une distance toujours inférieure à la somme des rayons d'interaction de VAN DER WAALS : r_m .

a) Les forces "agissant à distance" conduisent à une union "mécanique", à des groupes de molécules gardant leur identité propre dans le système, accomplissant seulement des vibrations et des oscillations coordonnées avec d'autres molécules du même système autour de positions ou d'orientation d'équilibre.

b) Les forces "qui s'exercent à distance" ^{faible} ont leur source dans le recouvrement d'orbitales vacantes ou d'orbitales liantes des molécules ; elles amènent la formation de nouvelles microparticules, de vrais complexes moléculaires, liés de façon plus ou moins stable et privées de leur individualité à un fort degré.

B - Comment distinguer un complexe vrai d'un complexe mécanique ?

Les différences dans la nature de l'interaction moléculaire entre les composants des groupes "mécaniques" et ceux des complexes "vrais" entraînent donc des différences qualitatives et quantitatives importantes dans les caractéristiques des systèmes formés. Des critères de distinction pourront être formulés en considérant soit l'aspect qualitatif, soit l'aspect quantitatif des propriétés observées, le premier étant plus aisé à définir.*

Parmi les critères qualitatifs utilisés pour déterminer la présence d'un complexe vrai, nous indiquerons notamment :

a) les distances entre les centres des atomes de molécules voisines sont inférieures à la somme de leurs rayons moléculaires r_m^{**} ;

b) la saturabilité ou le nombre de molécules qui peuvent interagir directement dans le système avec une molécule donnée est limitée et déterminée non par des conditions externes -comme dans les composés d'inclusion- mais par la nature des groupes fonctionnels des molécules ;

c) la sensibilité aux fluctuations et aux changements dans les conditions thermodynamiques (température, pression, milieu) est moins grande que pour les composés "mécaniques" ;

* Cependant, les critères qualitatifs ne sont pas absolus (voir (55) et la remarque du paragraphe suivant).

** Dans des études récentes aux rayons X, HASSEL et ses collaborateurs ont montré que cette distance est parfois à peine inférieure à la somme des rayons r_m (57).

d) les propriétés physico-chimiques (fréquences de vibration, signaux R.M.N.) sont modifiés par l'existence de la liaison : la redistribution de la densité électronique par recouvrement des nuages d'électrons et la possibilité d'une interaction à faible distance d'autres électrons d'atomes voisins (56) se traduisent généralement par l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique d'absorption alors que les spectres des "groupes" d'inclusion sont essentiellement une superposition des absorptions caractéristiques des composants purs (52).

Aux différences quantitatives liées à l'absence ou à la présence d'un complexe vrai, appartiennent les relations de dépendance ou d'indépendance entre les propriétés macrophysiques du système (viscosité, polarisation diélectrique, etc.) et celles des molécules individuelles qui le composent. En général, les relations qui relient les constantes physiques d'un composé moléculaire à la composition du mélange ne sont vérifiées que dans le cas des composés "sans liaison"

III - ETUDE DES COMPLEXES RENCONTRES DANS CE TRAVAIL.

Pour essayer d'établir le mode d'association des molécules dans les composés décrits, nous nous sommes limitée, d'une part, à l'étude qualitative de leurs spectres I.R. et U.V. et de leur stabilité, d'autre part, aux mesures comparées des constantes diélectriques et de la polarisation diélectrique de la "cétone" F = 105° et de ses constituants purs.

Les résultats en sont exposés dans les tableaux V et VI et sur les figures 3, 4, 12, 13, 14, 15, 16, dont se dégagent quelques remarques.

TABLEAU V

COMPOSES D'ADDITION RENCONTRES AU COURS DE L'ETUDE
DES α -POLYBENZYL CYCLOHEXAN-ONES ET OLS

[illegible]

I	Composants	II	Rapport I/II	Stabilité
Dibenzyl-2-2-cyclohexanone	+	Trans-stilbène	3/1	F : 105° stable
Dibenzyl-2-2-cyclohexanone	+	Benzène		F : 70° instable, déliquescant au bout de quelques semaines
Dibenzyl-2-2-cyclohexanone	+	Ether de pétrole		solide seulement au sein du solvant, suinte immédiatement hors du solvant
Dibenzyl-2-2-cyclohexanone	+	Dibenzyle		F : 63-65°, stable à l'état solide
Dibenzyl-2-2-cyclohexanone	+	Diphényle		F : 63-65°, stable
Dibenzyl-2-2-cyclohexanol	+	Stilbène	3/1	F : 110°, stable
Dibenzyl-2-2-cyclohexanol	+	Benzène	3/1	F : 50-64°, stable
Tribenzyl-2-2-cyclohexanone	+	Méthanol		F : 53-57°, stable
Tribenzyl-2-2-cyclohexanone	+	Ethanol		F : 57-58°, stable

A - Existence et stabilité.

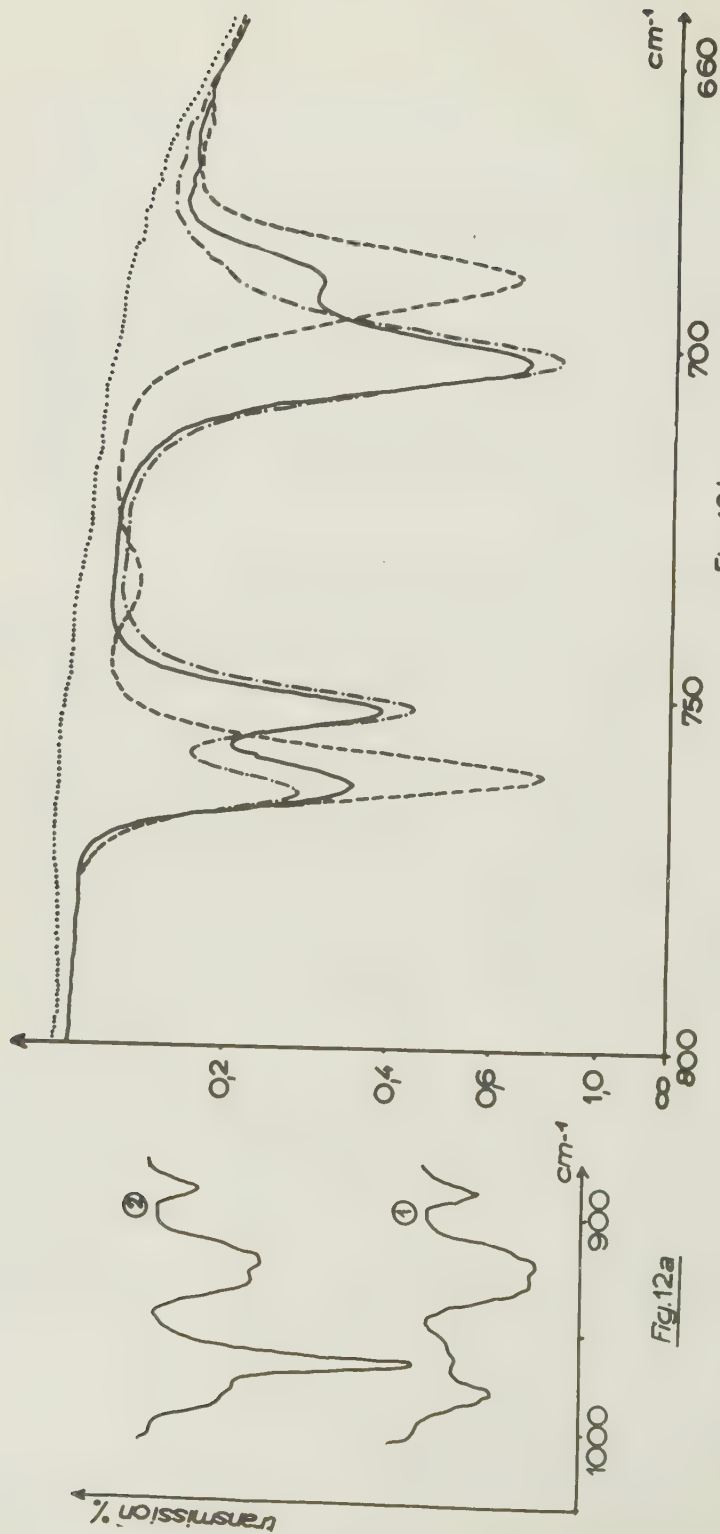
1 - La formation d'un composé d'addition plus ou moins stable entre les cyclohexan-ones et -ols orthopolybenzylés et les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, ainsi qu'avec les alcools, n'a lieu qu'avec les substances présentant deux groupes benzyle, sur le même atome de carbone voisin de la fonction. L'obtention de tels composés avec la dibenzyl-2e-6e-cyclohexanone, par exemple, a jusqu'ici échoué, quelles que soient les conditions utilisées.

Notons une fois de plus le comportement singulier de la tétrabenzylcyclohexanone : elle ne donne pas de complexe avec le trans-stilbène : dans un tel essai, on ne récupère que les constituants purs. Avec le toluène, le composé formé n'est stable qu'à basse température : $\leq -10^{\circ}$.

2 - Le composé formé est d'autant plus stable que le poids moléculaire de l'hydrocarbure associé est plus grand ; avec le benzène et la dibenzyl-2-2-cyclohexanone, on a une "évaporation" lente ; elle est instantanée avec l'éther de pétrole, ce qui semble prouver que les forces d'attraction sont peu puissantes, comparées à d'autres facteurs de stabilité. Avec les hydrocarbures polynucléaires : trans-stilbène, dibenzyle et diphényle, de poids moléculaires voisins, les composés sont bien cristallisés.

3 - La dépendance marquée du taux moléculaire sur la formation des complexes suggère l'importance du facteur empilement ou de la géométrie des arrangements, laquelle ne peut être observée qu'aux rayons X (52).

4 - Avec les alcools, la tribenzyl-2-2-6-cyclohexanone



1) dibenzyl-2-2-cyclohexanone $F_s 52^\circ$

2) dibenzyl-2-2-cyclohexanone +

stilbene : $F_s 104^\circ$

..... sulfure de carbone : solvant

— stilbène + dibenzyl-2-2-cyclohexanol

- - - - - stilbène

- · - · - · - dibenzyl-2-2-cyclohexanol

s'associe en des composés de point de fusion divers *.

B - Spectres.

Seuls ont été examinés les spectres des composés :

dibenzyl-2-2-cyclohexanol + stilbène : fig. 13

" " + benzène : fig. 14 et 15

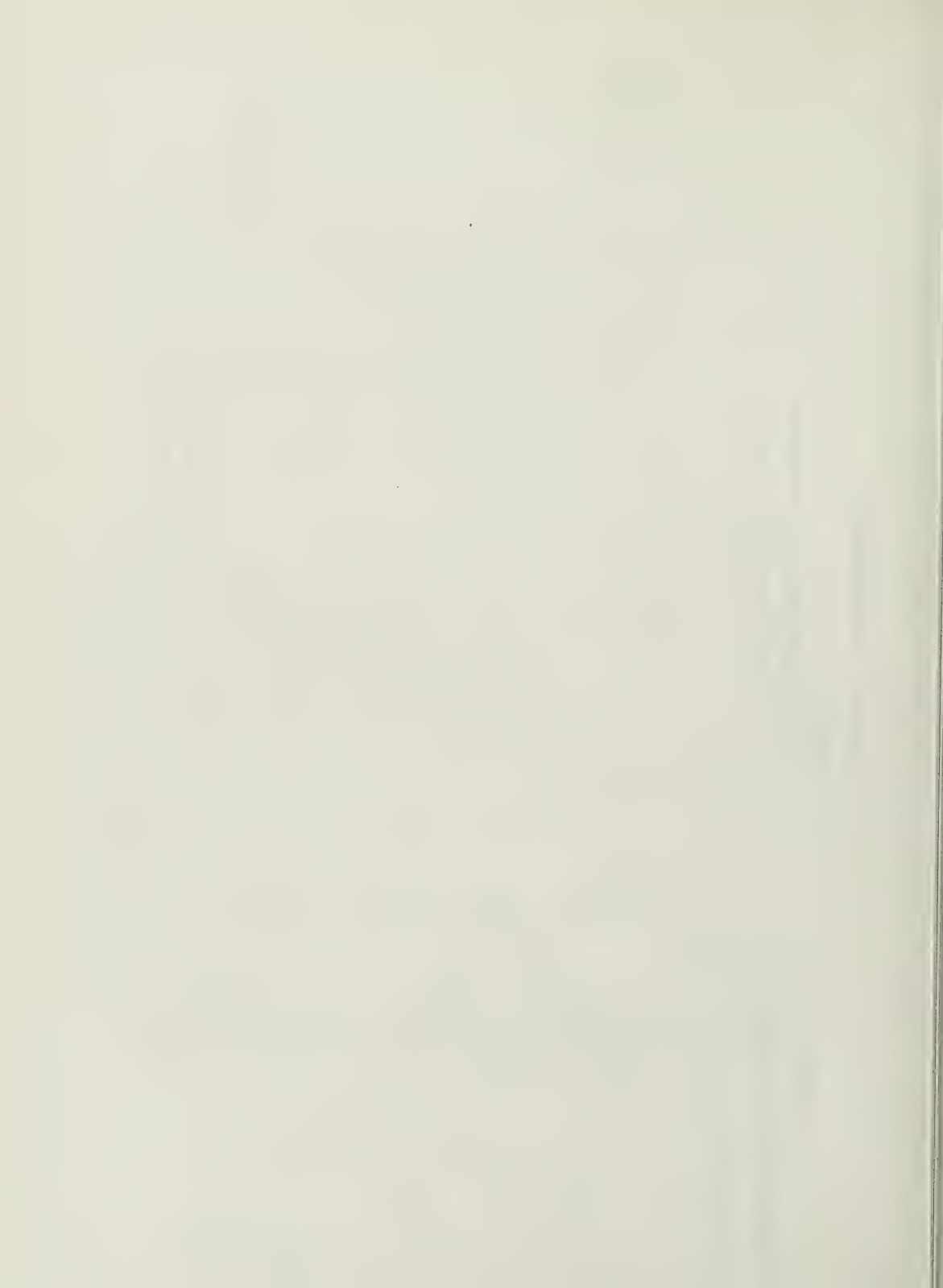
dibenzyl-2-2-cyclohexanone + stilbène : fig. 3 et 4

Spectres I.R. :

a) L'examen comparatif des spectres du trans-stilbène, de la cétone III (F : 52°) et de la "cétone" F : 105° montre que ces deux derniers sont rigoureusement semblables dans l'étendue $4000-800\text{ cm}^{-1}$, sauf entre 1000 et 950 cm^{-1} , où la bande caractéristique des dérivés éthyléniques trans-1-2-substitués, vers 965 cm^{-1} , attribuée à la vibration hors du plan et hors de phase des liaisons éthyléniques (58), apparaît dans le seul spectre de la "cétone" F : 105° (fig. 12 a). Entre 800 et 650 cm^{-1} , région où apparaissent normalement deux bandes de vibration hors du plan des groupes phényle monosubstitués (60), il n'a pas été décelé de modification ou de disparition de ces bandes dans le spectre de l'alcool associé au stilbène : fig. 12 b.

b) Dans le spectre du composé alcool III (vitreux) et trans-stilbène, on ne peut distinguer cette même bande caractéristique des

* Plusieurs chromatographies sur alumine et de très nombreuses cristallisations alternativement dans l'éther de pétrole et dans l'iso-propanol fournissent finalement l'échantillon F : 66-67°, soumis aux analyses.



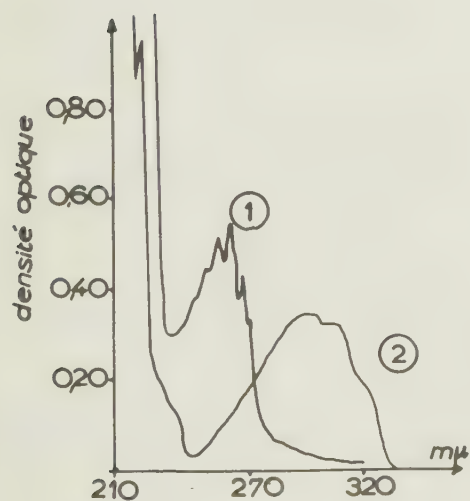


Fig. 13

① dibenzyl-2-2-cyclohexanol $F_{\lambda} 53^{\circ}$ C: 0,245 g/l

② dibenzyl-2-2-cyclohexanol + stilbène $F_{\lambda} 110^{\circ}$

C: 0,017 g/l

solvant : cyclohexane

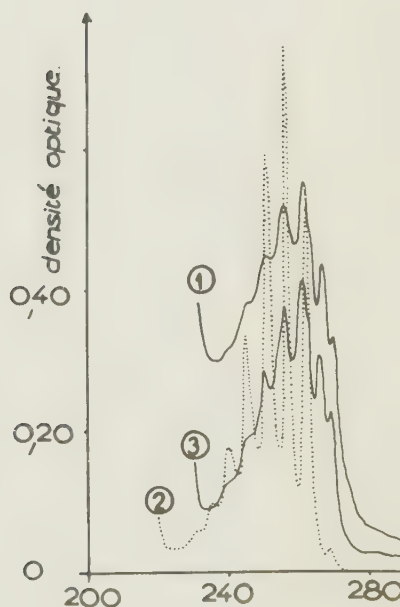


Fig. 14

solvant : cyclohexane

① dibenzyl-2-2-cyclohexanol

② benzène

③ dibenzyl-2-2-cyclohexanol

+ benzène

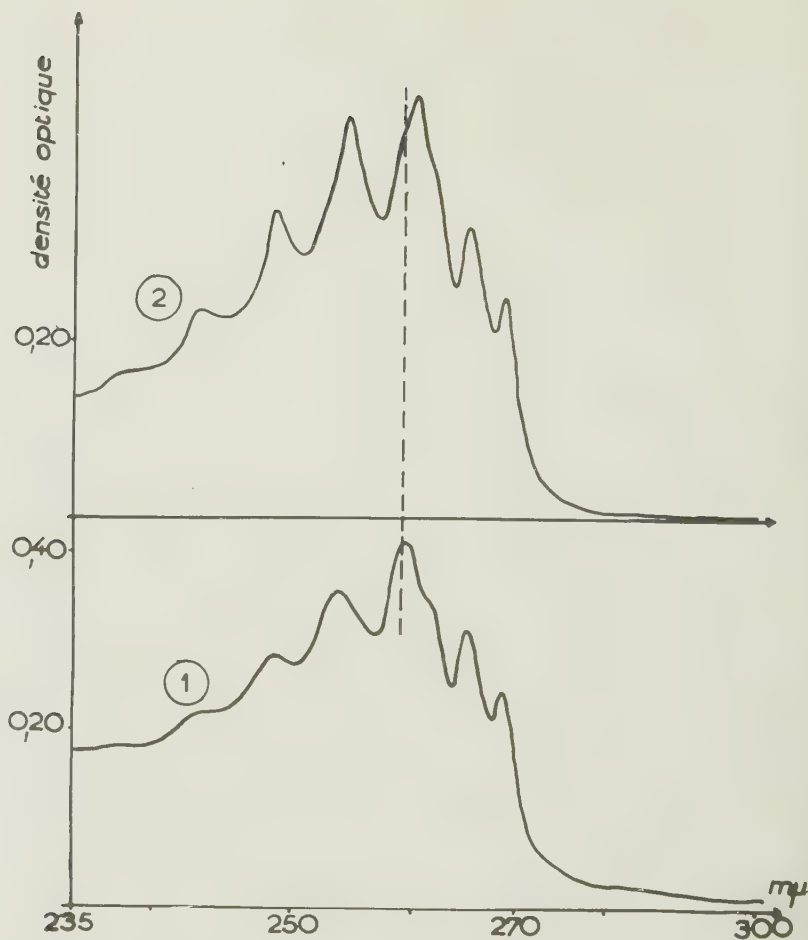


Fig. 15

alcool

Solvant : Ether

0,2448 g/l

0,228 g/l

0,2424 g/l

1) dibenzyl-2-2-cyclohexanol $F=53^\circ$

C: 0,276 g/l

2) dibenzyl-2-2-cyclohexanol + benzène (3/1) $F=50-64^\circ$

C: 0,296 g/l

dérivés éthyléniques, masquée par une bande ou un épaulement communs à l'alcool III, libre ou associé au stilbène ou au benzène, et à l'alcool tribenzylé VII.

Spectres U.V. :

a) Dibenzyl-2-2-cyclohexan-one et -ol associés au stilbène. On observe uniquement la bande K du stilbène à 295 m μ . La deuxième bande vers 226 m μ (ξ : 15000), que BRAUDE attribue à l'interaction des électrons π des groupes phényle avec les électrons σ de la double liaison (59), est fortement perturbée par des bandes appartenant aux composants purs : cétone ou alcool (cf. fig. 3 et 4 pour la cétone, et fig. 13 pour l'alcool).

b) Dibenzyl-2-2-cyclohexanol + benzène : F : 50-64°.

La comparaison des deux séries de spectres: dans le cyclohexane et dans l'éther :

$\left\{ \begin{array}{l} \text{alcool pur (vitreux)} \\ \text{benzène} \\ \text{"complexe" F : 50-64° (3 moles alcool/1 mole benzène)} \end{array} \right.$

montre que ce dernier résulte de la superposition des deux autres (fig. 14 et 15).

C - Mesures de constantes diélectriques.

Récemment, MM. J. BARRIOL et A. WEISBECKER ont proposé une relation simple de la polarisation P d'une solution contenant plusieurs espèces moléculaires, adaptée de la théorie de ONSAGER concernant la constante diélectrique des solutions (61) :

$$P = \frac{(\xi - n^2)(2\xi + n^2)}{\xi(n^2 + 2)^2} = \sum_i \frac{4\pi N_i \mu_i^2}{9KT}$$

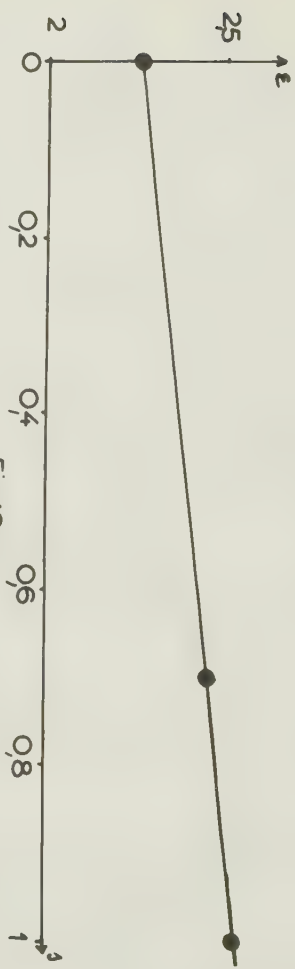


Fig. 16a

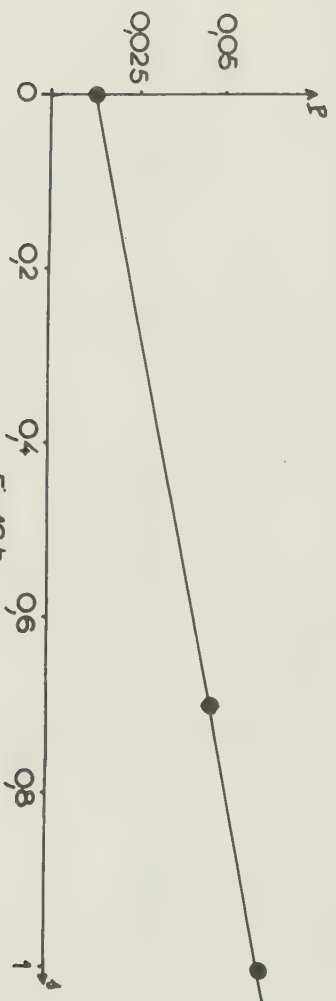


Fig. 16b

la somme étant étendue aux divers constituants du mélange.

N_i est le nombre de molécules par unité de volume du constituant i , de moment dipolaire μ_i , ϵ et n sont respectivement la constante diélectrique et l'indice du mélange considéré.

Cette relation se vérifie bien dans le cas de mélanges sans interaction entre les constituants. Elle a donc permis d'étudier le comportement diélectrique des solutions tétrachlorocarboniques de la substance F : 105° et de ses constituants purs : trans-stilbène et dibenzyl-2-2-cyclohexanone F : 52°, à dilution constante* et à 20°.

Les mesures de ϵ et de P ont été effectuées par M.A. WEISBECKER, au laboratoire de M. le Professeur BARRIOL, avec un dipolmètre WTW, en cellule DFL 1. Les courbes obtenues sont des droites (tableau VI et fig. 16) : la constante diélectrique et la polarisation diélectrique du composé F : 105° dissous dans CCl_4 obéissent donc à la loi des mélanges. Ceci montre que le complexe 3/1 : cétone F : 52-trans-stilbène est totalement dissocié en solution, car la formation ou la permanence d'une interaction des constituants se traduirait très vraisemblablement par des écarts à cette loi et par suite à la droite.

En résumé, pour les trois complexes étudiés, aucune bande nouvelle n'a pu être décelée en absorption U.V. et les spectres I.R. sont l'addition des spectres des composants purs : il semble donc qu'il n'y ait pas de forces puissantes d'attraction entre les molécules associées puisque

* Le terme à dilution constante signifie que le rapport

$$c = \frac{\text{nombre de moles de solvant}}{\text{nombre de moles du soluté : stilbène + cétone}} \quad \text{est constant}$$

TABLEAU VI

CONSTANTE DIELECTRIQUE ET POLARISATION DIELECTRIQUE DES SOLUTIONS
DU COMPOSE D'ADDITION F : 105° (DIBENZYL-2-2-CYCLOHEXANONE + STILBENE)
ET DE SES CONSTITUANTS PURS DANS CCl₄

---:---:---:---:---:---:---:---:---

Notations : s = concentration molaire en cétone du soluté

$$s = \frac{N_c}{N_c + N_s}$$

avec N_c = nombre de moles de cétone dans le mélange: cétone + stilbène

N_s = nombre de moles de stilbène dans le mélange: cétone + stilbène

Lorsque le soluté ne comporte qu'une espèce moléculaire
cétone ou stilbène purs, sa concentration molaire dans le solvant est $\frac{M}{4}$

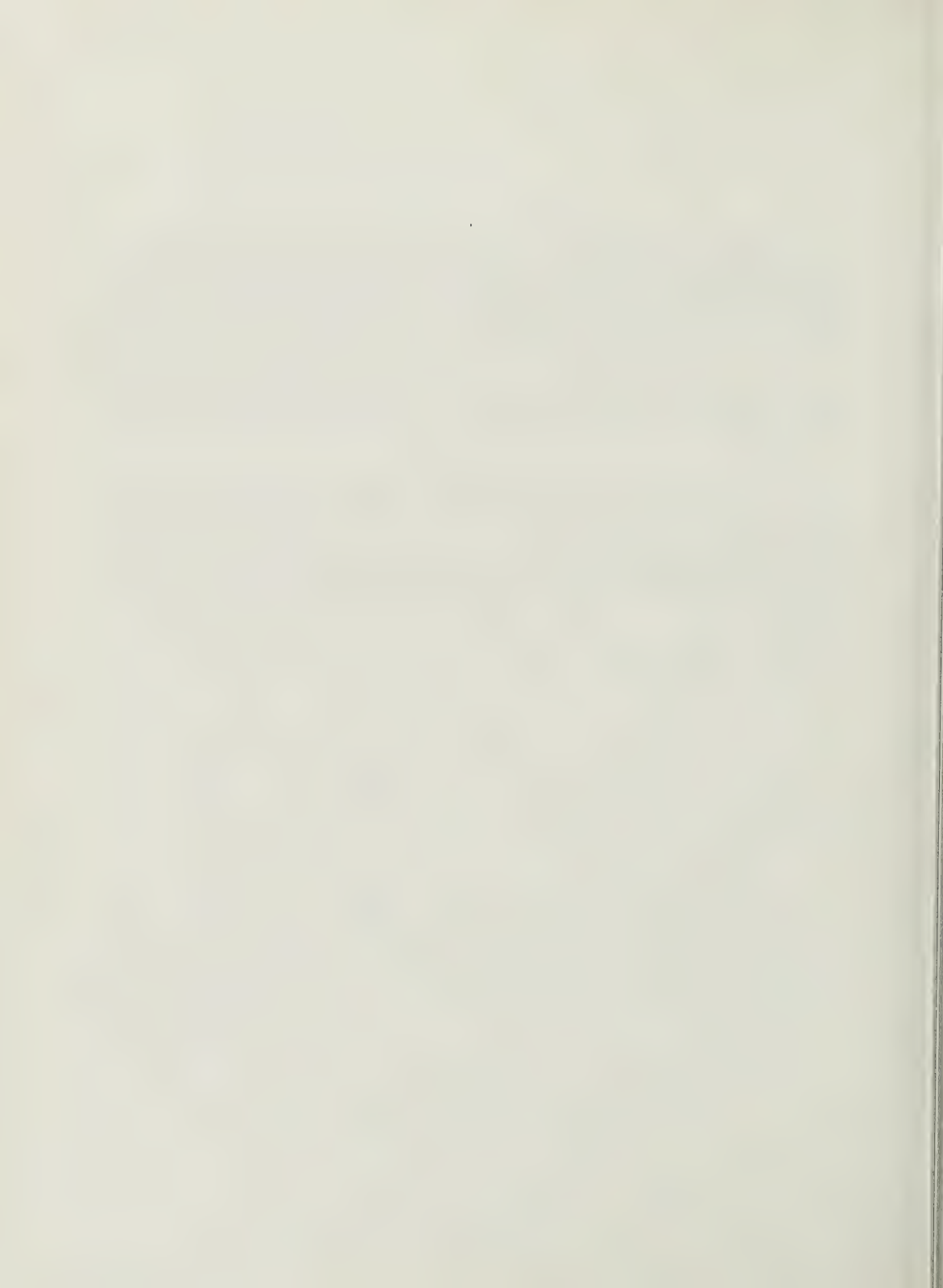
n_{20°} : indice de la solution mesuré à 20°

P étant calculé à l'aide de la formule $P = \frac{(\xi - n^2)(2\xi + n^2)}{\xi(n^2 + 2)}$

$s = \frac{N_c}{N_c + N_s}$	n _{20°}	ξ	P
1 (cétone pure)	1,4696	2,535	0,0618
3/4 (complexe)	1,4754	2,46	0,0469
0 (stilbène pur)	1,4760	2,26	0,0138

les complexes sont dissociés en solution cyclohexanique ou tétrachlorocarbonique comme le prouvent les mesures de constante diélectrique et de polarisation diélectrique du complexe F : 105° en solution dans le tétrachlorure de carbone, mais l'existence même de ces composés à l'état solide suggère que leur stabilité serait due principalement à l'énergie plus basse de leurs réseaux cristallins comparée à celle des molécules individuelles. Quant à la géométrie des complexes, l'étude aux rayons X pourrait seule la révéler.

Notons que ces quelques résultats confirment une suggestion de LUTSKII (56) en conclusion de son étude sur les critères de formation des complexes : "à l'état solide, les composés carbonylés, parmi d'autres substances polaires, ne formeraient pas de complexes intermoléculaires vrais".



CONCLUSIONS

-:-:-:-:-

1 - a) Longtemps considérée comme un cas possible d'isomérisie surnuméraire par rapport aux orthodibenzylcyclohexanones, la substance cétonique F : 105°, isolée dans la polybenzylation de la cyclohexanone par le chlorure de benzyle, est en réalité une combinaison moléculaire de dibenzyl-2-2-cyclohexanone-1 F : 52° (3 moles) et de trans-stilbène (1 mole). Ce composé particulièrement stable résiste à l'action de la chaleur ~~et des~~ ~~solvants~~ ; il fournit les mêmes dérivés que la cétone constituante, mais par réduction, il engendre un alcool bien cristallisé, qui est, lui aussi, une combinaison moléculaire 3/1 de l'alcool vitreux issu de la dibenzyl-2-2-cyclohexanone F : 52° et de trans-stilbène.

b) La formation de stilbène à partir de chlorure de benzyle et en présence de sodium s'explique par une réaction de dissociation de l'halogénure d'alcoyle en hydracide et en ^{radical alcoxylidène} et recombinaison de ceux-ci en alcène.

c) La synthèse des deux composés moléculaires à partir de leurs constituants a confirmé la stoechiométrie déduite des résultats analytiques. Leurs spectres d'absorption U.V. et I.R. dans des solvants neutres : cyclohexane et tétrachlorure de carbone, n'ont pas révélé de bandes caractéristiques des transferts de charge électronique dus aux recouvrements d'orbitales entre molécules "donneur" et molécules "accepteur". Ce sont de simples spectres d'addition des composants purs. Cette conclusion est confirmée par les mesures de constante diélectrique et de polarisation diélectrique du complexe F : 105°, ϵ et P suivant la loi des mélanges simples. Il s'agit donc vraisemblablement d'un mode d'association de type

"mécanique", où la configuration des molécules constitutantes, spécialement celle de la cétone ou de l'alcool engagé, est le facteur prédominant de stabilité, la présence de deux groupes benzyle sur un même atome de carbone semblant nécessaire à la formation de combinaisons avec différents hydrocarbures.

2 - L'influence d'une alcoylation progressive en position α du carbonyle ou de l'hydroxyle a été ensuite étudiée par absorption U.V. et I.R. dans les séries complètes des cyclohexan-ones et -ols orthobenzylés. L'interaction intramoléculaire des groupes fonctionnels carbonyle et hydroxyle avec les radicaux phényle a été mise en évidence :

a) dans les cétones, par le déplacement et l'exaltation de la bande R du carbonyle, la coplanarité de ce dernier et des groupes substituants étant responsable de l'effet hypsochrome ;

b) dans les alcools, par l'apparition d'un doublet dans la vibration de valence ν_{OH} . Ce doublet matérialise très probablement l'existence d'isomères rotationnels stabilisés. Pour préciser les actions internes responsables de la stabilisation des conformères, il faudrait examiner l'effet du remplacement des groupes benzyle par des radicaux aliphatiques saturés, ou ne présentant qu'une double liaison, comme le radical allyle.

Enfin, l'originalité des spectres des cyclohexan-one et -ol tétrabenzylés comparés à ceux de leurs homologues moins substitués reflète sans doute une modification de la conformation de leurs molécules par rapport au strict modèle en chaise du cyclohexane.

*

*

*

PARTIE EXPERIMENTALE

-:-:-:-:-

Chapitre I

-:-:-:-

A - OBTENTION DES 2-2-DIBENZYL CYCLOHEXANONES F : 52° ET F : 105°

I - Par polybenzylation de la cyclohexanone

a) par la méthode à l'amidure de sodium (3) (5)

Les conditions opératoires sont celles décrites par G. MORELLE (5), avec une quantité moindre d'éther : cétone = 30 g (3/10 mole), éther anhydre = 1,3 l., amidure de sodium = 60 g (3/2 mole), chauffage pendant 8 heures, chlorure de benzyle = 165 g (13/10 mole), nouveau chauffage de 8 heures ; traitement par l'eau, essorage et lavage à l'éther de la tétrabenzyl-2-2-6-6-cyclohexanone-1 formée, neutralisation et séchage de la solution éthérée sur Na_2SO_4 , essorage d'une nouvelle quantité de cétone tétrabenzylée et finalement fractionnement sous vide de l'huile restante dans une colonne : I $\text{Eb}_{20} = 160 - 210^\circ$

II $\text{Eb}_{20} = 210 - 225^\circ$

III $\text{Eb}_{20} = 225 - 245^\circ$

La fraction $\text{Eb}_{20} = 210 - 225^\circ$ livre la cétone F : 105° presque pure dans le premier dépôt de cristallisation dans l'éthanol. Le résidu huileux III est constitué d'un mélange de cétone symétrique F : 122°, de cétone dissymétrique F : 52° (très peu) et de tribenzyl-2-2-6-6-cyclohexanone F : 54°, péniblement séparables par solvants sélectifs : éthanol et acétone pour la première, méthanol et alcool propylique pour les deux autres cétones.

La chromatographie du produit F : 105° sur couche mince de gel de silice neutre avec le tétrachlorure de carbone comme éluant (KIESELGEL G. MERCK) révèle la présence de deux corps : l'un ($R_f = 0,69$) décolore instantanément le permanganate de potassium à froid ; l'autre ($R_f = 0,06$) apparaît seulement à chaud.

b) par la méthode au t-amylate de sodium (4)

435 ml. d'une solution benzénique d'amylate tertiaire de sodium 1,4 N (6/10 mole) sont ajoutés par petites portions au mélange suivant : cyclohexanone = 30 g (3/10 mole), chlorure de benzyle = 75 g (6/10 mole), benzène anhydre = 300 ml., agité mécaniquement et refroidi dans la glace. On chauffe au reflux pendant une heure, on refroidit à 0° et on introduit encore 220 ml. de t-amylate benzénique en une seule fois puis 37,5 g de chlorure de benzyle (3/10 mole). Après un nouveau chauffage à l'ébullition pendant une heure, suivi de refroidissement, on effectue la quatrième benzylation, de la même manière. La solution finale, refroidie, est lavée à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau et séchée sur sulfate de soude. Le solvant est éliminé par distillation. La tétrabenzyl-cyclohexanone se sépare et l'huile restante est rectifiée sous pression réduite. La fraction Eb_5 à 6 mm = 150-180° laisse déposer 0,56 g de cétone F : 105° ; l'isomère F : 52° est trouvé dans cette même fraction et dans la fraction suivante Eb_5 = 180 - 200° à côté de 1 g environ de dibenzyl-2-6-cyclohexanone-1 F : 122° et de tribenzyl-2-2-6-cyclohexanone.

Il est à noter que la formation de produit F : 105° n'est pas constante : certaines opérations, soit à l'amidure de sodium, soit à l'amylate tertiaire de sodium, n'en livrent pas. Il est cependant plus facile de l'obtenir à partir de la première de ces méthodes.

- Isolement des cétones autres que l'orthodibenzylcyclohexanone F : 105°

Les opérations d'isolement et de purification des substances cétoniques di- et tribenzylées restant après séparation de la cétone F : 105° sont assez délicates.

Dibenzyl-2-2-cyclohexanone-1 F : 52° : pour un même échantillon, nous avons varié les solvants et répété les cristallisations afin de déceler et d'éviter un phénomène possible d'association moléculaire.

Ces mesures de prudence nous ont été dictées par les observations suivantes faites sur deux échantillons de dibenzyl-2-2-cyclohexanone F : 52° préparés selon le même procédé et recristallisés, l'un de l'éthanol, fondant à 52° et parfaitement stable au bout de cinq ans, l'autre d'un mélange 1/4 benzène-éthanol, (5) de fusion annoncée à 69-70°, mais de fusion réelle 61-68° et d'aspect déliquescent après deux ans de séjour en flacon bouché. Ce fait n'est pas accidentel : nous avons vérifié que la dibenzyl-2-2-cyclohexanone F : 52° se conserve inaltérée lorsqu'elle est extraite de l'éthanol ou du méthanol et qu'elle prend un aspect "mouillé" en quelques mois hors du mélange benzène-alcool. Repris soit par le méthanol, soit par l'éthanol, ce dépôt visqueux fournit de nouveau de beaux cristaux F : 52°, qui sont demeurés inchangés depuis trois ans.

L'éther de pétrole s'est révélé également un mauvais solvant pour cette même cétone : les dépôts qui s'y forment deviennent déliquescents à l'air, sans fusion nette.

Ces faits semblent prouver une particulière aptitude de la dibenzyl-2-2-cyclohexanone-1 F : 52° à former des composés d'addition avec les hydrocarbures, aliphatiques et aromatiques.

Tribenzyl-2-2-cyclohexanone-1 : son extraction est très pénible. De l'éther de pétrole, après de nombreuses cristallisations, on obtient de larges plaques transparentes F : $54^{\circ}5-60^{\circ}$. Les solutions méthyliques ou éthyliques laissent déposer des touffes de cristaux nacrés F : $54^{\circ}5-60^{\circ}$ dont le mélange avec les précédents a même point de fusion.

Devant ces difficultés de leur séparation à partir des produits de polybenzylation de la cyclohexanone ou de la benzyl-2-cyclohexanone-1, les deux cétones dibenzylée F : 52° et tribenzylée F : $54^{\circ}5$ ont été préparées par des méthodes plus spécifiques (voir plus loin).

II - Par benzylation de la benzyl-2-cyclohexanone

Cette dernière a été acquise en deux étapes : monobenzylidène-cyclohexanone, préparée suivant le mode opératoire de M. CORMIER (40) : $Eb_{12} = 170 - 171^{\circ}$, F : 56° (dans l'alcool méthylique) et hydrogénée catalytiquement en présence de nickel de Raney : 10 g de nickel provenant de 50 g d'alliage A.N. 20 * par 100 g de cétone éthylénique.

$$Eb_{15} = 162 - 164^{\circ} \quad F : 30^{\circ}$$

Une partie de cette cétone est purifiée par sa semi-carbazone F : 167° et soumise à la benzylation par la méthode à l'amylate tertiaire de sodium. Elle a fourni la dibenzyl-2-2-cyclohexanone-1 F : 52° avec un rendement de 40 % et un peu de cétone symétrique cis F : 122° (I) (environ 0,4 g pour 15 g de cétone F : 52°), mais pas de cétone F : 105° , alors que A. MAUREL avait trouvé cette dernière dans la benzylation de la

* Alliage A.N. 20 = alliage aluminium-nickel à 20 % de nickel.

benzyl-2-cyclohexanone pure par l'amidure de sodium et le chlorure de benzyle (3).

Conditions : (4) 1/4 mole de benzyl-2-cyclohexanone-1, soit 47 g, 1/4 mole de chlorure de benzyle (32 g) dans l'éther anhydre, 182 ml. de t-amylate benzénique 1,4 N (1/4 mole). Ebullition du mélange pendant 3 heures. Après le traitement habituel, puis le fractionnement sous vide, et la recristallisation dans le méthanol, on recueille 17,5 g de cétone III F : 52° et environ 0,5 g de cétone I F : 122°.

B - ANALYSES ET SPECTRES DES DIBENZYL-CYCLOHEXANONES F : 52° et F : 105°

I - Cétone F : 52°

	C %	H %
Observé	86,02	7,95
Calculé pour $C_{20}H_{22}O$	86,33	7,91
$\nu(C=O) : 1708 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}} = 301 \text{ m}\mu$ ($\xi = 120$)		

Masse moléculaire par la méthode de RAST : $M = 280 \pm 8$
pour la cétone F : 52° (théorie 278). Le mélange camphre-cétone F : 105° étant vitreux, on ne peut noter que le passage de l'état vitreux à la clarté et les mesures n'ont pas de sens.

2 - Cétone F : 105°

	<u>C %</u>	<u>H %</u>	<u>O %</u>	<u>Références</u>
Calculé pour $C_{20}H_{22}O$	86,33	7,91	5,75	
Observé	86,7	8,12	5,17	(3)
	86,7	8,16		
	86,73	7,70		
	86,55	7,66		
	87,32	7,72		
				C.N.R.S. Lyon
				Montpellier $\Sigma \pm 100,21$

$\nu(C=O) : 1705 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}} : 296 \text{ m}\mu$ ($\xi = 6,800$)
 $237 \text{ m}\mu$ ($\xi = 2,300$)

Moments dipolaires :

Dibenzyl- 2-6 2-cyclohexanone-1	F : 122°	$\mu = 2,75 \text{ D}$
Dibenzyl- 2-6 2-cyclohexanone-1	F : 57°	$\mu = 2,90 \text{ D}$
Dibenzyl-2-2-cyclohexanone-1	F : 52°	$\mu = 2,70 \text{ D}$
"cétone"	F : 105°	$\mu = 2,70 \text{ D}$

TABLEAU COMPARATIF DES MAXIMA D'ABSORPTION U.V. DES ORTHODIBENZYL-CYCLOHEXANONES

SUBSTANCES	BANDES B *		BANDES R		SOLVANTS
	$\lambda_{\max}$ (Å)	$\xi_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (Å)	$\xi_{\max}$	
Cyclohexanone			2920	15	Cyclohexane
Dibenzyl 2-2-cyclohexanone F : 52°	2487 2536 2595 2652	280 370 470 380	3010	105	"
"Cétone" F : 105°	2370 2600 (i) **	2300 2000	2960 3080 3200 (i) **	6800 6400 3600	" "
Dibenzyl 2-6-cyclohexanone F : 122° (cis) .	2617	500	2860	93	"
Dibenzyl 2-6-cyclohexanone F : 57° (trans)	2592	450	2980	105	"

(a) (b) : ces deux derniers spectres sont donnés par comparaison.

* : bandes B : bandes benzénoïdes

** (i) : point d'inflexion

Conclusions :

1 - Les spectres I.R. étant presque identiques, une étude parallèle des deux produits s'impose, afin de vérifier l'identité chimique de la cétone F : 105° avec la dibenzyl-2-2-cyclohexanone F : 52°.

2 - Le spectre U.V. de la cétone F : 105° est nettement "anormal" pour une orthodibenzylcyclohexanone. Ce corps doit contenir une impureté que la fusion ne révèle pas et qu'il faut isoler.

*

*

*

Chapitre II

-:-:-:-

ETUDE CHIMIQUE PARALLELE DES DEUX "CETONES": F : 52° et F : 105°

-:-:-:-

A - DERIVES DE LA FONCTION CETONIQUE

Oxime : 1 g de cétone (1 mole), 4,8 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (20 moles), 3 g de soude (21 moles). On dissout la cétone (F : 52° ou F : 105°) dans l'éthanol, et après addition des réactifs, on ajoute suffisamment d'éthanol pour homogénéiser la solution. On chauffe à reflux pendant 18 heures. L'oxime est recristallisée dans l'éthanol, puis dans l'éther de pétrole.

cétone	F : oxime	rendement	mélange	
F : 52°	123-124°	57 %	1) des deux oximes : 120-124°	2) avec l'oxime de Morelle (5): 121-124°
F : 105°	122-124°	75 % (24 % en ne chauffant que 6 heures)		

Semi-carbazone : 0,5 g de cétone (1 mole), 1 g de chlorhydrate de semi-carbazide (5 moles), 1,3 g d'acétate de soude, en solution hydroalcoolique. Ebullition pendant 6 heures.

cétone	F : s.c.	solvant	rendement	mélange	
F : 52°	168°	méthanol	16 % (0,092g)	1) des deux s.c.: 168°	2) s.c. de Morelle: 168°
F : 105°	168°	"	83 % (0,5 g)		

2-4-dinitrophénylhydrazone : 0,5 g de cétone, 20 ml. de réactif (0,53 g de 2-4-dinitrophénylhydrazine). En 2 heures, à froid, de beaux cristaux se déposent : F : 177°, avec un rendement de 67 % pour la cétone F : 52° et 63 % pour la cétone F : 105°.

ANALYSE : Calculé pour $C_{26}H_{26}N_4O_4$: C % = 68,12 H % = 5,67 N % = 12,22
Trouvé - - - - - C % = 68,18 H % = 5,89 N % = 12,22

Dérivé benzylidénique : 0,417 g de cétone F : 105°, 0,3 g d'aldéhyde benzoïque et 50 ml. d'éthanol absolu sont mélangés. On y ajoute 3 ml. d'une solution alcoolique d'éthylate de sodium 0,4 N et on laisse deux jours au repos ; le dépôt cristallin peu abondant est essoré ; il fond à 104° et, en mélange avec la cétone initiale, à 82-85°. La solution mère est diluée par l'eau. Le précipité, essoré et recristallisé dans l'éthanol, fournit des cristaux identiques aux précédents et à la benzylidène dibenzyl-2-2-cyclohexanone-1 F : 105° obtenue à partir de la cétone F : 52°, soit par G. MORELLE (échantillon en notre possession), soit par nous-même .

Rendements : cétone F : 52° : 83 %
" F : 105° : 35 %

Tétrabenzylation : elle est faite sur Ig de cétone dissoute dans 100 ml. d'éther anhydre, 0,3 g d'amidure de sodium (2 moles) et 1 g de chlorure de benzyle (2 moles). Le rendement en tétrabenzyl-2-2-6-6-cyclohexanone-1 F : 176° n'est que de 22 % pour la cétone F : 105° et du même ordre pour l'autre cétone. Ce même faible rendement est constaté dans la tétrabenzylation des cétones I et II : F : 122° et F : 57°.

Réduction des cétones F : 105° et F : 52° : la cétone F : 105° étant peu soluble dans l'éther, on en place 2 g dans la cartouche d'un

soxhlet dont le ballon contient la solution d'hydrure de lithium et d'aluminium (0,6 g) dans l'éther anhydre (80 ml.) et on chauffe au reflux pendant 48 heures (40)(42). Après refroidissement, on traite avec précaution par l'eau glacée et l'acide sulfurique dilué également glacé. La couche étherée est séparée, neutralisée avec une solution de bicarbonate de sodium, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium. Il en résulte :

a) à partir de la cétone F : 105°, 1,9 g de cristaux F : 110-112° (de l'éthanol ou du méthanol) dont le mélange avec la cétone-mère fond à 98-106°.

<u>Analyse</u> : calculé pour $C_{20}H_{24}O$ -----	C % = 85,70	H % = 8,57
observé -----	85,57	8,14

Phényluréthane: 0,5 g d'alcool F : 110° et 0,3 g d'isocyanate de phényle dissous dans le benzène anhydre, sont chauffés au reflux pendant 24 heures et 0,35 g de phényluréthane homogène F : 164°5 (dans l'éthanol) sont recueillis, à côté d'huile.

<u>Analyse</u> : calculé pour $C_{27}H_{29}O_2N$	C % = 81,2	H % = 7,27	N % = 3,51
observé	{ 80,93	7,24	3,66
	{ 81,05	7,20	3,55

Spectres : U.V. $\lambda_{max} = 2950 \text{ \AA}$; $\epsilon_{max} = 6750$

I.R. $\nu_{OH \text{ max}} = 3635 \text{ cm}^{-1}$, fort épaulement à 3600 cm^{-1}

b) à partir de la cétone F : 53°, on recueille ici 1,76 g d'huile très épaisse qui ne se concrète pas après deux mois de séjour au réfrigérateur à - 15°. Elle ne cristallise ni dans l'éther de pétrole, ni dans le méthanol, ni dans le benzène, mais si on la dissout dans un peu de benzène et que l'on ajoute de l'éther de pétrole, il précipite des

cristaux fondant à 55-65°, dont les recristallisations successives dans l'éther de pétrole n'améliorent pas la fusion. La dissolution dans le méthanol ramène le produit cristallisé à l'état vitreux.

Le traitement de cette huile par l'isocyanate de phényle conduit à un phényluréthane F : 164°5 (rendement 68 %) identique en l'épreuve de mélange au dérivé de l'alcool F : 110°.

3-5-dinitrobenzoate : 10 g de cet alcool vitreux sont transformés en 3-5-dinitrobenzoaté par 10 g de chlorure de 3-5-dinitrobenzoylé (1,2 mole) dans une solution de 3,4 g de pyridine et 80 ml. de benzène anhydre, bouillant au reflux pendant 24 heures. On obtient 11 g d'ester fondant à 182° (rendement : 65 %) et il reste 2,7 g d'huile.

Analyse du 3-5-dinitrobenzoate F : 182°

calculé pour $C_{27}H_{26}N_2O_6$	: C % = 68,36	H % = 5,48	N % = 5,91
observé	68,12	5,04	5,93

5 g de cet ester (1 mole) sont saponifiés par 0,5 g de soude (1,2 mole) en solution méthanolique. Après 12 heures de chauffage au reflux et refroidissement la majeure partie du méthanol est distillée, le résidu est repris par l'eau, neutralisé, extrait par l'éther et séché sur sulfate de soude. La distillation sous vide fournit 2,5 g d'alcool vitreux, incristallisable sauf dans le mélange benzène-éther de pétrole, de la manière précisée ci-dessus. Une fraction cristalline F : 50-64° ainsi obtenue est soumise à l'analyse et spectrographiée.

Analyse : C % = 86,39 H % = 8,46 O % = 5,21

Formule brute : $C_{22}H_{26}O$, soit trois moles de dibenzylcyclohexanol $C_{20}H_{24}O$ pour une mole de benzène C_6H_6 . L'analyse confirme donc bien l'association moléculaire : benzène-dibenzyl-2-2-cyclohexanol qui se produit lors de la

dissolution de l'alcool dans le solvant aromatique.

Spectres : $\nu_{\text{OH max}}$: 3635 cm^{-1} ; fort épaulement à 3600 cm^{-1}

Oxydation des alcools F : 110° et vitreux : 1,25 g d'alcool sont oxydés par 0,4 g d'acide chromique (quantité théorique : 0,3 g) dans 25 ml. d'acide acétique glacial chauffé à reflux pendant 48 heures. Il en résulte :

0,05 g de cétone F : 105° et 1 g environ de produit gommeux à partir de l'alcool F : 110°

1,2 g de cétone F : 52° à partir de l'alcool vitreux.

Stabilité des cétones :

1 - Stabilité thermique : une lente distillation sous pression atmosphérique de la cétone F : 52°, de même que le chauffage en tube fermé de la cétone F : 105° n'ont fait récupérer que la matière première.

2 - Vis à vis des réactifs chimiques :

a) éthylate de sodium : 0,6 g de cétone F : 105° dissous dans 60 ml. de solution alcoolique N/5 d'éthylate de sodium sont chauffés à 60° pendant 2 heures et sont récupérés inaltérés.

b) potasse alcoolique : 0,5 g de la même cétone, traités par 50 ml. de potasse alcoolique N comme ci-dessus, se révèlent moins homogène à la fusion : 98°-105° (majeure partie)- 109° (petite quantité).

3 - Vis à vis des solvants :

a) alcools : recristallisées dans le méthanol ou dans l'éthanol, les deux cétones ont un point de fusion net et fixe.

b) carbures : après recristallisation dans les carbures, on a les points de fusion :

<u>solvant</u>	<u>cétone F : 105°</u>	<u>cétone F : 52°</u>
éther de pétrole	F : 101-104°5	cristaux suintants
benzène/alcool I/I	- - - - -	68°-70° non stable

4 - Fusion du mélange des cétones F : 52° et F : 105°: (au microscope Reichert à platine chauffante : début à 50°, majeure partie à 80°, clarté à 105°).

B - ESSAIS DE SEPARATION ET D'OBTENTION DE CORPS PURS PAR CHROMATOGRAPHIE.

1 - Cétone F : 105°

Ces essais visaient à séparer, sans les altérer, les deux substances constituant le produit F : 105°. Ils ont été effectués sur colonnes en variant l'adsorbant et l'éluant ; les fractions recueillies ont été chromatographiées à nouveau sur couche mince de gel de silice :

a) 4,6 g de cristaux F : 105° chromatographiés sur 140 g d'alumine neutre Merck (éluant : CCl_4) ont fourni, dans l'ordre :

- 70 mg de paillettes nacrées F : 125°
- 2,25 g F : 105° (au microscope Reichert à platine chauffante, on observe un début de fusion à 98°)
- un mélange de cristaux F : 105° et F : 52° (cétone III)

Sur une même plaque de kieselgel sont comparées les fractions 1 et 2 et la cétone pure F : 52° servant de référence ($R_F = 0,16$) (révélateur MnO_4K)

Fraction 1 (F : 125°) : un seul corps $R_f = 0,84$

Fraction 2 (F : 105°) : deux corps $R_f = 0,83$

et $R_f = 0,13$

La fraction 1 est homogène et la substance F : 125° qui décolore le permanganate instantanément à froid comporte certainement une ou plusieurs liaisons éthyléniques.

b) La fraction 2, soit 2,25 g de cétone F : 105° dissoute dans CCl_4 , est chromatographiée très lentement (10 gouttes par minute) sur 70 g d'alumine neutre Woelm de degré d'activité 1.

<u>Eluants successifs</u>	<u>Produits récupérés</u>
CCl_4	2 à 3 mg F : 98-125°
benzène	rien
acétone	1 g cétone F : 52°
	huile jaune d'odeur agréable

Dans cette expérience, l'élution s'accompagne de coloration de l'alumine qui apparaît divisée en couches de teintes différentes. Ces phénomènes se reproduisent dans un autre essai de chromatographie de 2 g de cétone F : 105° sur 60 g d'alumine Woelm, à l'abri de la lumière.

<u>Eluants</u>	<u>Produits obtenus</u>
CCl_4	25 mg F : 125° (en 9 fractions)
benzène	mélange de cristaux F : 105° et F : 52° difficilement recristallisable

Nota : il semble que l'adsorption sur cette alumine soit très forte puisque

au bout de 48 heures, les éluats benzéniques ne laissent déposer aucune substance cristalline.

c) 1,2 g de cétone "pure" F : 105° sont chromatographiés sur 50 g du mélange:acide silicique Mallinkrodt (3 parties), célite (1 partie). Eluant : benzène. Ont été recueillis : en tête : 10 mg F : 125° avec début de fusion à 95°, puis 4 fractions F : 98-105°, ensuite un mélange F : 105° et F : 52°.

La séparation des deux constituants est mauvaise.

d) 2 g des fractions moyennes 98-105° issues des essais précédents et par suite débarrassées d'une bonne partie du produit F : 125° sont traitées sur alumine neutre Woelm ; on obtient uniquement la cétone F : 52°.

e) Le produit traité est constitué par 2 g des mélanges de cétones 52° et 105° précipités dans les dernières fractions des chromatographies ; adsorbant : alumine neutre Woelm.

Eluants : 1 - CCl_4 : pas d'élution

2 - CCl_4 (2 parties) et méthanol (1 partie) : tout le produit -non séparé- est concentré en deux fractions de 25 ml.

Conclusions : 1 - dans tous les essais de chromatographie du corps F : 105° sur plaque ou sur colonne, le produit F : 125° est élué en tête.

2 - sur alumine neutre Woelm ou Merck, il y a une très forte adsorption de la cétone F : 105° plus ou moins privée de son impureté et le produit élué est la cétone F : 52° ou un mélange des corps F : 105° et F : 52° où ce dernier est prédominant.

Spectre U.V. du corps F : 125° : $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}} = 2950 \text{ \AA}$

ϵ_{max} calculé a posteriori à partir de la masse moléculaire du stilbène : $M = 180$, a pour valeur 24 750

Analyse : C % = 93,03 H % = 6,84 pas d'oxygène

Formule brute : $(C_{n+1}H_n)_x$, n pouvant être, dans les limites d'erreur, 6, 7 ou 8 (par excès). Les formules $(C_8H_7)_n$ ou $(C_9H_8)_n$ ne correspondent à rien de possible, tandis que s'accumulent les preuves d'une identité du carbure F : 125° avec le trans-stilbène, de formule $(C_7H_6)_2$ ou

$C_6H_5CH=CHC_6H_5$:

- fusion F : 125°, inchangée par épreuve de mélange des deux substances
- spectres U.V. identiques
- aptitude à donner des complexes
- formation à partir de chlorure de benzyle, soit par le phényl-sodium, soit par un alcoolate.

2 - Alcool F : 110°

2,5 g de cet alcool en solution dans le benzène sont chromatographiés sur 75 g d'alumine Merck.

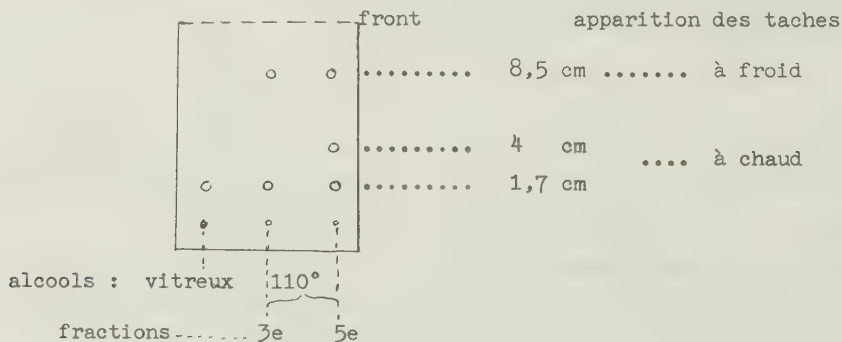
Fractions	1	30 ml. benzène	0,05 g	F : 125°
	2	"	0,19 g	F : 100-110°
	3	"	0,3 g	F : 110°
	4	"	0,5 g	F : 109-111°
	5	"	0,8 g	F : 109-111°-132°
	6	"	0,1 g	_____
	7, 8, 9	"	0,3 g	_____
	10	"	0,000	_____

La fraction 1 est constituée de cristaux semblables à ceux obtenus dans la chromatographie de la cétone F : 105°. Il s'agit du même produit : trans-stilbène comme le confirment l'épreuve de mélange avec un échantillon pur F : 125° et la chromatographie sur couche mince de gel de silice avec le benzène pour éluant : une seule tache se révèle, très proche du front.

La fraction 2 est un mélange de stilbène et d'alcool F : 110°

Les fractions 3 et 4 sont constituées par de l'alcool F : 110° en beaux cristaux. Leur chromatographie sur couche mince décèle deux taches : l'une $R_f = 0,97$ correspond au stilbène, la deuxième à la même hauteur que celle provenant du dibenzyl-2-2-cyclohexanol vitreux, n'apparaît qu'à chaud.

Dans la fraction 5 se trouve une grosse proportion d'alcool F : 110° et quelques cristaux fondant vers 130-132°. Sur couche mince, trois taches apparaissent : deux correspondent à celles de la fraction précédente et une tache intermédiaire se révélant à chaud (2 essais identiques).



Les fractions 7, 8, 9 sont des mélanges : un peu d'alcool cristallisé F : 110° enrobé d'alcool vitreux; reprises par un peu de benzène et de l'éther de pétrole, il précipite les deux sortes de cristaux F : 110° et F : 50-65° (complexe benzène-alcool vitreux). Une chromatographie sur couche mince de ce dernier corps recristallisé dans l'éther de pétrole, élué par le benzène fournit une seule tache très allongée $R_f = 0,37$.

C - SYNTHESES DES COMPLEXES F : 105° ET F : 110°.

"Cétone" F : 105° :

1) 1 g de stilbène ($1/180$ mole) et 4,75 g de dibenzyl-2-2-cyclohexanone F : 52° (environ $17 \cdot 10^{-3}$ mole), dissous dans 200 ml d'éther anhydre, sont chauffés au reflux pendant 20 heures. On chasse l'éther et on reprend le résidu cristallisé par l'alcool à 95°. On obtient 5,5 g de produit fondant à 105°, identique à la cétone F : 105° et environ 0,25 g de substance moins pure.

Le rapport molaire des deux constituants du complexe est donc très proche de :

$$\frac{17 \cdot 10^{-3}}{1/180} \neq 3$$

2) A partir de 2 g de cétone F : 52° et de 0,1 g de stilbène, dans les mêmes conditions opératoires, on récupère environ 0,56 g de complexe F : 105° et 1,4 g d'huile qui se concrète difficilement. Ici encore, le rapport molaire approximatif des constituants est voisin de 3.

"Alcool" F : 110° :

Un seul essai est réalisé à partir de 0,95 g d'alcool vitreux issu

de dibenzyl-2-2-cyclohexanone F : 52° et de 0,22 g de stilbène, dans 100 ml d'éther anhydre. Ebullition pendant 24 heures. L'éther est éliminé et le résidu est repris par le méthanol. On isole successivement :

a) quelques milligrammes de substance fondant à 137° , identique à celle de même point de fusion, isolée par chromatographie

b) 0,10 g de stilbène inaltéré

c) 0,65 g environ d'alcool F : 110°

Il reste 0,38 g d'alcool vitreux de départ. Environ 0,53 g de cet alcool et 0,12 g de stilbène ont disparu dans la formation du complexe. Il semble donc que la stoechiométrie soit ici encore voisine de 3/1 (95,4/33).

Les deux composés d'addition : dibenzyl-2-2-cyclohexanone + diphényle, dibenzyl-2-2-cyclohexanone + dibenzyle ont été réalisés comme la synthèse n° 1 de la cétone F : 105° , avec 3 molécules de cétone et une mole de carbure.

*

*

*

Chapitre III

--:--:--

TRIBENZYL-2-2-6-CYCLOHEXAN-ONE ET-OL

--:--:--

I - OBTENTION.

Des quantités importantes de cette cétone se forment dans les opérations de polybenzylation de la cyclohexanone par les deux méthodes exposées plus haut. Elles sont rassemblées dans les fractions fondant de 48 à 65°. Les difficultés de leur séparation des autres cétones polybenzylées par cristallisation fractionnée nous ont amenée à utiliser la chromatographie d'adsorption pour essayer d'obtenir un produit pur, puis à préparer la tribenzylcyclohexanone par une autre voie.

a) Chromatographie :

1 - Un premier essai sur colonne d'alumine neutre Merck fournit de beaux cristaux de même point de fusion que la matière première F : 53-60°, mais beaucoup plus aisément cristallisables dans le méthanol.

2 - 1 g de substance F : 53-60° est chromatographié à nouveau sur 50 g du mélange : acide silicique Mallinkrodt (3 parties), célite (1 partie).

Eluant : benzène

Fractionnement : par 10 ml

Le produit est recueilli de la 5ème à la 12ème fraction. Les fractions 7 et 10 sont soumises à la chromatographie d'adsorption sur couche mince de gel de silice G.

<u>Fraction n°</u>	<u>Fusion</u>	<u>Eluant</u>	<u>d. front</u>	<u>d'. centre des taches</u>
7	54-60	CCl ₄	98 mm une seule tache	11 mm
10	54-60	benzène	92 mm une seule tache	71 mm

d et d' : distances du point de départ respectivement au front et au centre des taches.

b) Par l'intermédiaire de la benzylidène dibenzyl-2-2-cyclohexanone, en deux étapes :

1 - Action de l'aldéhyde benzoïque sur la dibenzyl-2-2-cyclohexanone en vue d'obtenir le dérivé benzylidénique déjà décrit
F : 105-106°.

2 - Hydrogénation catalytique de cette benzylidène dibenzyl-2-2-cyclohexanone au moyen de nickel-Raney dans l'éthanol.

Conditions : 30 g de cétone éthylénique dissous dans 200 ml d'éthanol à 95°, 5 g de nickel provenant d'un alliage aluminium-nickel.

La tribenzylcyclohexanone est recristallisée dans l'alcool isopropylique qui est le meilleur solvant. Le point de fusion, observé au microscope Reichert à platine chauffante, est rarement constant d'une cristallisation à l'autre ; dans le méthanol, il s'étale de 53 à 56°. L'analyse d'un échantillon F : 66-67°, recristallisé une dizaine de fois dans l'isopropanol, est correcte :

Calculé pour C ₂₇ H ₂₈ O	C % = 88,04	H % = 7,61
Observé	) 87,78	) 7,65
	) 87,78	) 7,52

Spectres : U.V. : $\lambda_{\max} = 299 \text{ m}$ $\epsilon_{\max} = 108$
I.R. : $\nu_{\text{C=O}} = 1706 \text{ cm}^{-1}$

II - ETUDE DE LA CETONE.

1 - Oxime :

L'oximation ne se fait pas dans les conditions suivantes : 1 g de cétone (1 mole), 1,9 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (10 moles), 1,2 g de soude (11 moles) en solution hydroalcoolique ; ébullition pendant 10 heures.

2 - Dinitro 2-4-phénylhydrazone :

En traitant 1 g de cétone (1 mole) dissous dans l'éthanol par 50 ml. du réactif (correspondant à 2,5 moles de dinitro 2-4-phénylhydrazine), un dérivé n'est obtenu qu'au bout de deux mois après addition d'acide sulfurique 2 N et grattage des parois: F : 244° .

<u>Analyse</u> :	Calculé pour $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4$	C % = 72,26	H % = 5,83	N % = 10,21
	Observé - - - - -	71,83	5,82	10,26

3 - Réduction :

2 g de cétone F : $53-57^{\circ}$ sont traités par 0,4 g (8 fois la quantité théorique) d'hydrure de lithium et d'aluminium dans l'éther anhydre bouillant pendant 48 heures. Il en résulte 1,14 g d'alcool fondant à $116-118^{\circ}$ dans l'éther de pétrole et à 115° dans le méthanol. Cet alcool ne peut être transformé en dinitro 3-5-benzoate par 0,85 g (1,2 moles) de chlorure de dinitro 3-5-benzoyl en présence de 0,3 g de pyridine.

Analyse : Calculé pour $C_{27}H_{30}O$	C % = 87,56	H % = 8,1
Observé —————	87,63	8,19

Spectres : I.R. : $\nu_{\text{OH max}} \begin{cases} 3653 \text{ cm}^{-1} \\ 3610 \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad \nu_{\text{C-O}} (\acute{e}) = 1067 \text{ cm}^{-1}$
($\acute{e}$) : $\acute{e}$ quatorial

*

*

*

Chapitre IV

-:-:-

TETRABENZYL-2-2-6-6-CYCLOHEXAN-ONE ET OL

-:-:-:-

Aisément obtenue et séparée dans les opérations de tétrabenzoylation de la cyclohexanone, elle ne fournit pas d'oxime, ni de semi-carbazone, ni de dinitro 2-4-phénylhydrazone, quelles que soient les conditions opératoires.

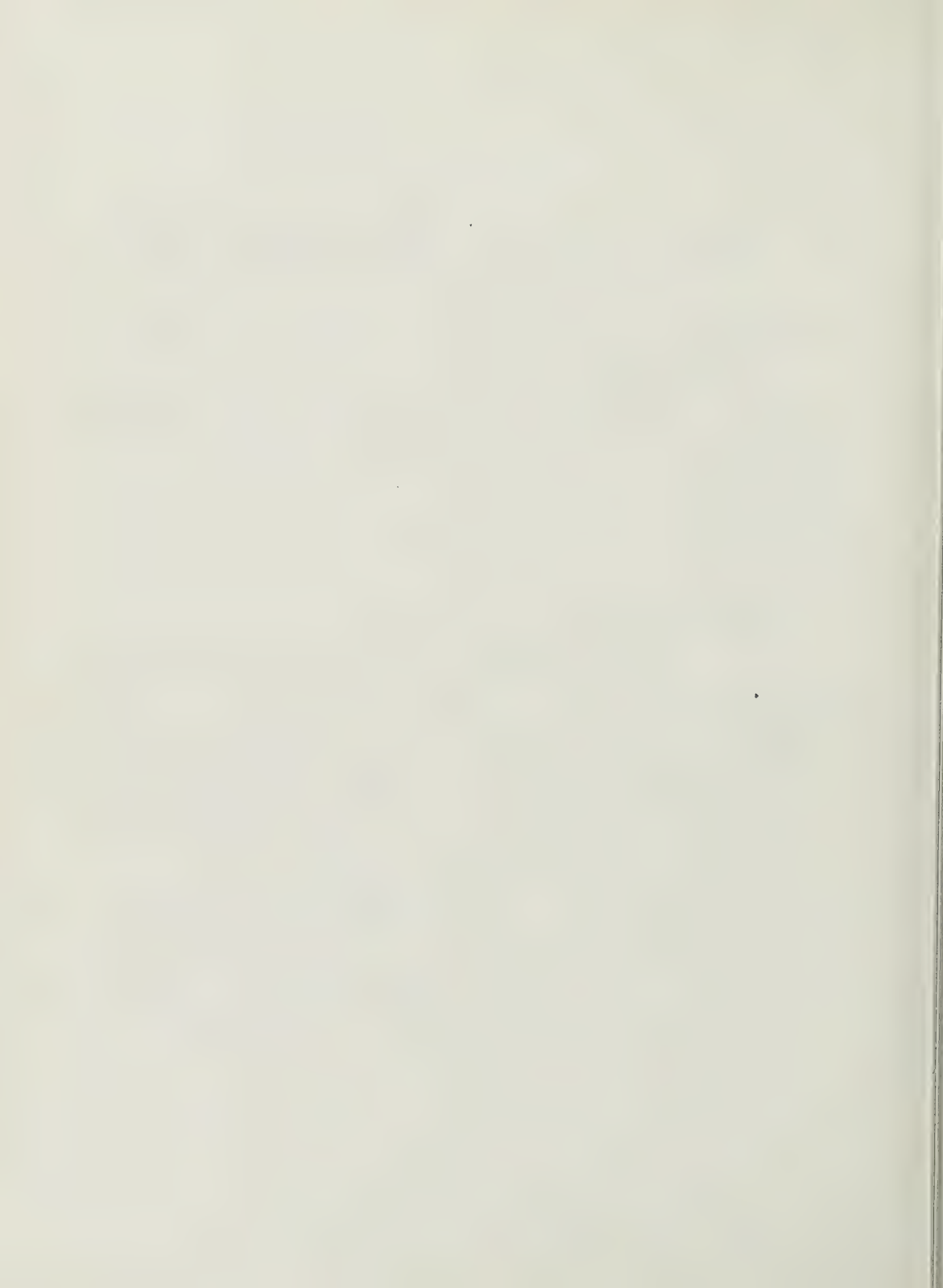
Spectres : U.V. : $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}} = 312 \text{ m}$ $\xi = 80$
I.R. : $\nu_{\text{C=O}} = 1692 \text{ cm}^{-1}$

Réduction par AlLiH_4 :

Le mode opératoire est celui déjà décrit pour les cétones peu solubles dans l'éther (cf. cétone F : 105°).

Conditions : 9,2 de cétone (2/100 mole), 1,5 g AlLiH_4 (4/100 mole), chauffage à reflux pendant quatre jours. Après le traitement habituel, il précipite des paillettes brillantes dans l'éthanol. Le début de fusion est à 150°, la fusion franche à 156-157°. Le mélange avec le produit de départ accuse une dépression nette F : 135-150°. Ni phényl uréthane, ni dinitro-3-5-benzoate ne peuvent être obtenus de cet alcool.

Analyse : spectres : I.R. : $\nu_{\text{OH max}} \left(\begin{array}{l} 3637 \text{ cm}^{-1} \\ 3595 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right)$
 $\nu_{\text{C-O (é)}} 1065 \text{ cm}^{-1}$



- R E F E R E N C E S -

-:-:-:-:-

- 1 - R. CORNUBERT et C. BORREL - Bull. Soc. Chim., 1929, (4), 45, p. 1160
- 2 - R. CORNUBERT et M. DE DEMO - Bull. Soc. Chim., 1939, (5), 6, p. 113
- 3 - R. CORNUBERT et A. MAUREL - Bull. Soc. Chim., 1931, (4), 49, p. 1512
- 4 - voir par exemple J.M. CONIA, C. NEVOT et P. GOSSELIN - Bull. Soc. Chim.
1959, p. 1511
- 5 - R. CORNUBERT, P. ANZIANI, M. ANDRE, M. DE DEMO et G. MORELLE - Bull.
Soc. Chim., 1943, (5), 10, p. 561
- 6 - (a) E.J. COREY - J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, p. 2301
(b) E.J. COREY, T.H. TOPIE et W.A. WOZNIAK - J. Amer. Chem. Soc.,
1955, 77, p. 5415
- 7 - R. CORNUBERT, P. ANZIANI, M. DESCHARMES et Mme LAFONT - Bull. Soc.
Chim., 1953, (5), 20, p. 816
- 8 - R. CORNUBERT, Chr. BORREL, M. DE DEMO, J. GARNIER, R. HUMEAU, H. LE
BIHAN et G. SARKIS - Bull. Soc. Chim., 1935, (5), 2, p. 195
- 9 - R. CORNUBERT - Bull. Soc. Chim., 1938, (5), 5, p. 511
R. CORNUBERT, DELMAS, MONTEIL et VIRIOT - Bull. Soc. Chim., 1949,
p. 820
- 10 - R.N. JONES et A.R.H. COLE - J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, p. 5648
- 11 - E.A. BRAUDE - J. Chem. Soc., 1949, p. 1902
- 12 - J.U. NEF-Lieb. Ann., 1897, 298, p. 202
- 13 - S.F. ACREE - Amer. Chem. Journal, 1903, 29, p. 588
- 14 - Mme RAMART-LUCAS - C.R. Acad. Sc., 1931, 192, p. 53
- 15 - A.C. HUITRIC et N.D. KUMLER - J. Chem. Soc., 1956, 78, p. 614
- 16 - Mme P. RAMART-LUCAS et R. CORNUBERT - Bull. Soc. Chim., 1933, 53,
p. 744
- 17 - R.C. COOKSON et N.S. WARIYAR - J. Chem. Soc., 1956, p. 2302

- 18 - H. LABHART et G. WAGNIERE - *Helv. Chim. Acta*, 1959, 42, p. 2219
- 19 - A. KIRRMANN et J. CANTACUZENE - *C.R. Acad. Sc.*, 1959, 248, p. 1968
- 20 - J.A. POPLÉ et J. W. SIDMAN - *J. Chem. Physics*, 1957, 27, p. 1270
- 21 - B. WAEGELL et G. OURISSON - *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 496
J.C. JACQUESY et J. LEVISALLES - voir la référence 13 de l'article
précédent : B. WAEGELL et G. OURISSON
- 22 - R.C. COOKSON et J. HUDIC - *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 429
- 23 - C. SANDRIS et G. OURISSON - *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1524
- 24 - E.A. BRAUDE et F. SONDHEIMER - *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3754
- 25 - E.J. COREY et R.A. SNEEN - *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77, p. 2505
- 26 - M. OKI et H. IWAMURA - *Bull. Chem. Soc. Japan* a) 1959, 32, p. 567
b) 1959, 32, p. 950
c) 1959, 32, p. 955
d) 1959, 32, p. 1135
e) 1960, 33, p. 1600
f) 1962, 35, p. 1552
- 27 - D.S. TRIFAN, J.L. WEINMAN et L.P. KUHN - *J. Amer. Chem. Soc.* 1957,
79, p. 6566
- 28 - G.M. BADGER et S.H. BAUER - *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, p. 711
- 29 - W. LUTTKE et R. MECKE - *J. Elektrochem.*, 1949, 53, p. 241
Z. physik. Chem., 1950, 196, p. 56
- 30 - I.M. GOLDMAN et R.O. CRISLER - *J. Org. Chem.*, 1958, 23, p. 751
- 31 - A.W. BAKER et A.T. SHULGIN - *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, p. 5358
- 32 - P. ARNAUD et Y. ARMAND - *C.R. Ac. Sc.*, 1961, 253, p. 1426 et 1547
C.R. Ac. Sc., 1962, 255, p. 1718
- 33 - W. HUCKEL - *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1
- 34 - FOX et MARTIN - *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1937, A 162, p. 419
- 35 - E.E. PICKETT et H.E. UNGNADE - *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, p. 1311
- 36 - E.G. PEPIATT et R.J. WICKER - *J. Chem. Soc. of London*, 1955, p. 3122
- 37 - A. CARDON - Thèse Bruxelles, 1958
- 38 - I.L. ALSOP, A.R.H. COLE, D.E. WHITE et R.L.S. WILLIX - *J. Chem. Soc.*
1956, p. 4868

- 39 - R. CORNUBERT - Bull.Soc. Chim., 1956, p. 996
- 40 - R. CORNUBERT, G. BARRAUD, M. CORMIER, M. DESCHARMES et H. GUNTHER
EGGERT - Bull. Soc. Chim., 1955, p. 400
- 41 - P. RUSSEL - J. Chem. Soc., 1954, p. 1771
- 42 - R.E. LUTZ et J.S. GILLESPIE - J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, p. 2004
- 43 - L.J. ANDREWS - J. Chem. Soc., 1954, 54, p. 713
- 44 - M. FELDMAN et S. WINSTEIN - J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, p. 3338
- 45 - J. ALLINGER et N.L. ALLINGER - Tetrahedron, 1958, 2, p. 64
- 46 - CAVALLERO - Gazz. Chim. Ital., 1940, 70, p. 533
- 47 - Halina BARANSKA - Rocznicki Chem., 1962, 36, p. 1879 et C.A., 1963,
58, p. 12085h
- 48 - G.W. WHELAND - Resonance in Organic Chemistry, John Wiley & Sons,
New York, 1955
- 49 - H.M. POWELL - J. Chem. Soc., 1948, 61 ; Endeavour, 1950, 2, p. 154
J. Chem. Soc., 1954, 2658 ; voir aussi F. CRAMER -
Angew. Chem., 1952, 64, p. 437
- 50 - F. BENGEL - D.P., O.Z. 12438, 18/3/1940 - A.E. SMITH - J. Chem. Phys.
1950, 18, p. 150
W. SCHLENK Jr - Fortschr. Chem. Forsch., 1951, 2, p. 92 ; Experientia,
1952, 8, p. 337
- 51 - D.E. PALIN et H.M. POWELL - J. Chem. Soc., 1947, p. 208
H.M. POWELL - J. Chem. Soc., 1950, p. 468
W. BAKER, B. GILBERT et W.D. OLLIS - J. Chem. Soc., 1952, p. 1443
- 52 - W.R. BURTON et R.E. RICHARDS - J. Chem. Soc., 1950, 1316
- 53 - R.S. MULLIKEN - J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 600 et 1952, 74, 811
J. Chem. Phys., 1951, 19, 514 ; 1954, 51, 341 ;
1955, 23, 397. Voir aussi S.P. Mc GLYNN
J. Chem. Soc., 1958, 1113
- 54 - S.C. WALLWORK - J. Chem. Soc., 1961, 494
- 55 - R.S. MULLIKEN et W.B. PERSON - Ann. Rev. Phys. Chem., 1962, 13, 107
- 56 - A.E. LUTSKII - Zh. Obshch. Khim., 1962, 32, 3839
- 57 - O. HASSEL et Chr. ROMMING - Quart. Rev., 1962, 16, 1

- 58 - N. SHEPPARD et D. SIMPSON - Quart. Rev. Chem. Soc., 1952, 6, 1
59 - E.A. BRAUDE - J. Chem. Soc., 1949, 1902
60 - R.N. JONES et C. SANDORFY in: Chemical Applications of Spectroscopy -
Vol. IX de Technique of org. Chem.
A. WEISSBERGER - Interscience Publ. N.Y.
61 - J. BARRIOL et A. WEISSBECKER - C.R. Acad. Sc., 1964, 259, 2831

*

*

*

	Pages
PARTIE EXPERIMENTALE :	
Chapitre I :	
A - Obtention des 2-2-dibenzylcyclohexanones F : 52° et F : 105°	44
B - Analyses et spectres des dibenzylcyclohexanones F : 52° et F : 105°	48
Chapitre II : ETUDE CHIMIQUE PARALLELE DES DEUX CETONES F : 52° et F : 105°	52
Chapitre III : TRIBENZYL-2-2-6-CYCLOHEXAN ONE et OL	64
Chapitre IV : TETRABENZYL-2-2-6-6-CYCLOHEXAN ONE et OL	68
Références	69

*

*

*

TABLE des MATIERES

-:-:-:-:-

	Pages
INTRODUCTION	1
PLAN	4 bis
Première Partie : ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET CHIMIQUE DES BENZYL CYCLOHEXANONES	5
1 - Spectres infra-rouge	6
2 - Spectres U.V.	8
3 - Mise en évidence de complexes moléculaires	10
4 - Origine du stilbène dans la benzy- lation de la cyclohexanone	11
Deuxième Partie : ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES ORTHO (MONO et POLY) BENZYL CYCLOHEXANONES et OLS	15
A - Cétones	13
B - Alcools	21
Troisième Partie : RECHERCHES SUR LA NATURE DES COMPLEXES RENCONTRES AU COURS DE CETTE ETUDE	29
I - Propriétés d'association des diben- zyl 2-2-cyclohexan-one et ol avec différentes substances organiques	29
II - Généralités sur les complexes	30
III - Etude des complexes rencontrés dans ce travail	34
Conclusion	42

Vu et Approuvé

NANCY, le 1 Avril 1965

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de NANCY

J. AUBRY

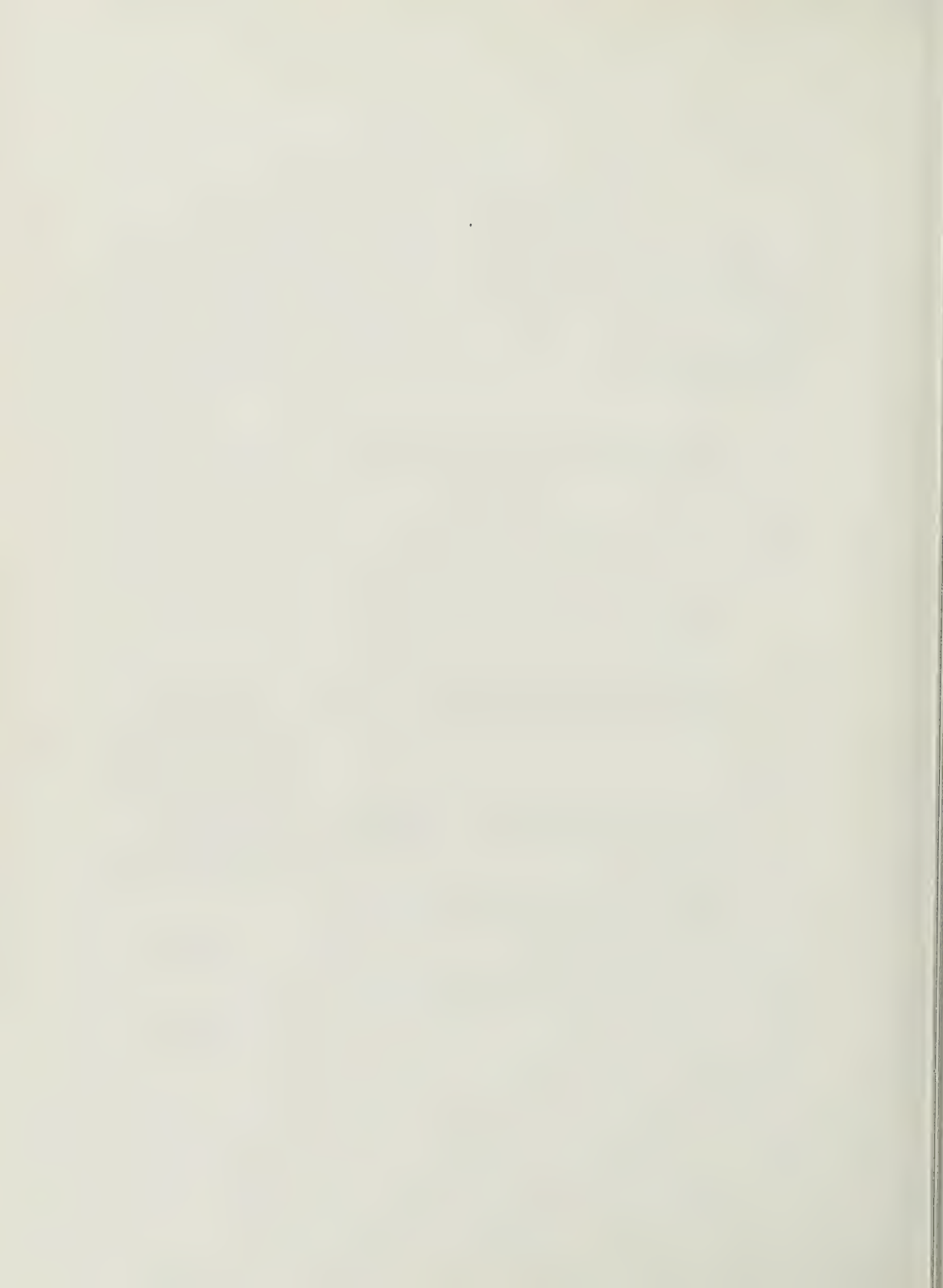
Vu et Permis d'imprimer

NANCY, le 6 Avril 1965

Le Recteur

Président de Conseil
de l'Université,

P. IMBS



Deuxième Thèse

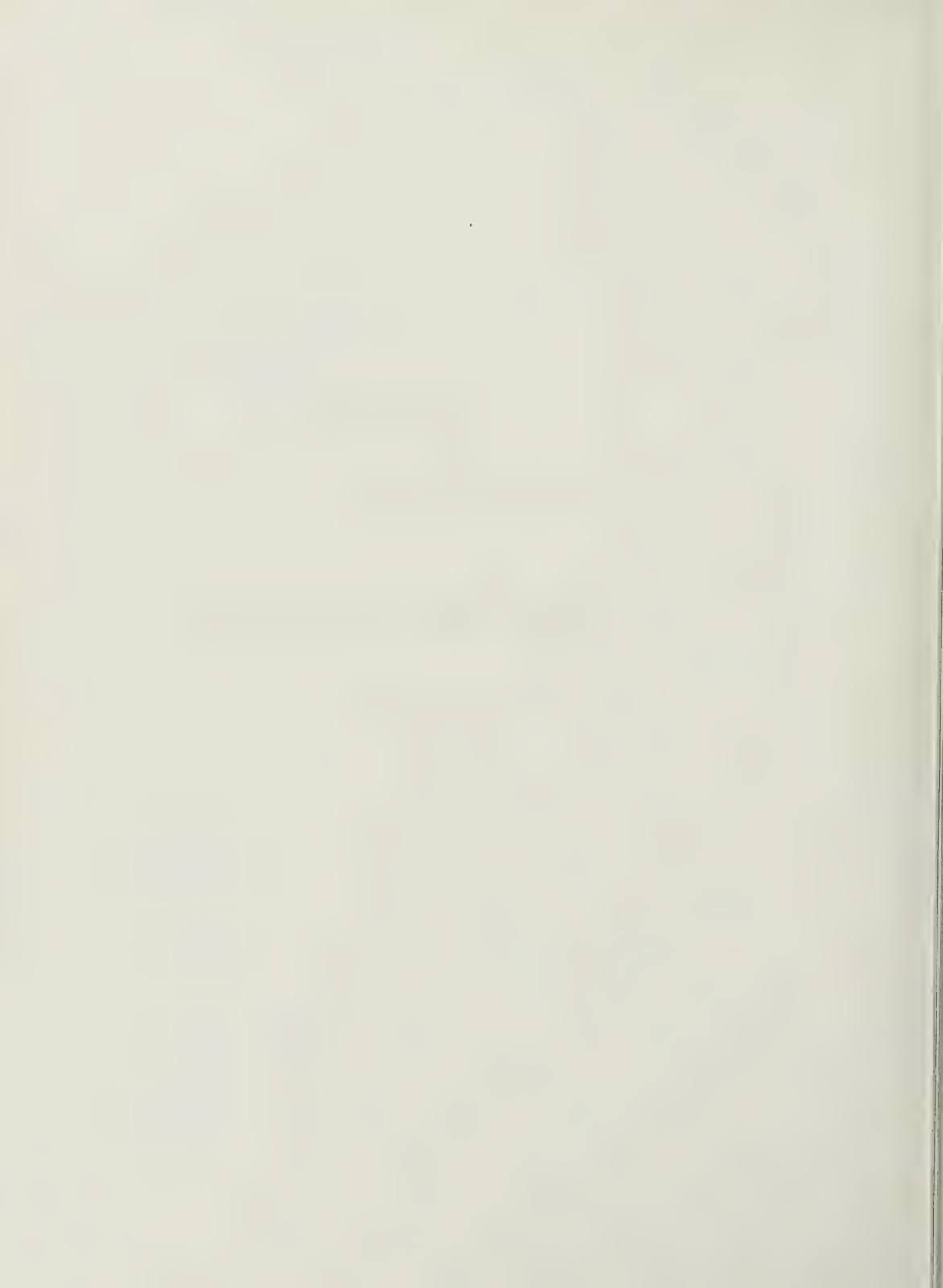
Proposition donnée par la Faculté :

MECANISME DE PHOTO-OXYDATION DES ALDEHYDES

*

*

*



Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 10 Avril 1965
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot légal N° 105 E.N.S.I.C. Editeur
2ème trimestre 1965

